

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

SÍNTESIS SOL-GEL DE PELÍCULAS DE
 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} Y CARACTERIZACIÓN DE
SUS PROPIEDADES LUMINISCENTES

TESIS

Que presenta

ING. PAULINA MARTÍNEZ FALCÓN

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias e Ingeniería de
Materiales**

Asesores

Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez

Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez

Febrero, 2017

Dedicatorias

A MIS PADRES

Cuyo apoyo, comprensión y enseñanzas me convirtieron en lo que soy. Gracias por caminar siempre a mi lado.

A MIS HERMANOS

Adriana y Alonso que me han brindado siempre su apoyo. Gracias por enseñarme el significado de perseverancia, paciencia y que el esfuerzo al final rinde frutos.

A MI MEJOR AMIGA

Rosario Alfaro, gracias por ser mi compañera de batallas en esta travesía y además brindarme tu amistad incondicional.

A MIS COMPAÑEROS

Del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por compartir conocimiento, aconsejarme y apoyarme, a lo largo de nuestro proceso de formación.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco por abrirme sus puertas y permitirme formar académica y profesionalmente.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado a través del 'Programa de Becas Nacionales' (CVU/Becario): 612967/570206.

Al Instituto Politécnico Nacional: Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC) por el apoyo brindado durante todo el proceso de experimentación y parte de la caracterización morfológica y química de éste proyecto.

Al Dr. Gilberto Alarcón Flores del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada por el apoyo en las caracterizaciones ópticas.

Al Dr. Gerarardo Muñoz Hernández por su disponibilidad, paciencia y orientación en sus comentarios a lo largo de la revisión.

A mis asesores la Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez y al Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez, por su orientación, enseñanza, disponibilidad, confianza y sobre todo paciencia a lo largo de éste proyecto.

Índice

<i>Dedicatorias</i>	2
Agradecimientos	3
Índice	4
<i>Índice de figuras</i>	6
<i>Índice de Tablas</i>	7
Resumen.....	8
1 Introducción	10
2 Justificación	11
3 Hipótesis	11
4 Objetivos	12
4.1 Objetivo General	12
4.2 Objetivos Específicos	12
5 Antecedentes y estado del arte	13
5.1 Luminiscencia.....	15
5.1.1 Procesos radiativos y no radiativos.....	17
5.1.2 Procesos de excitación en materiales luminiscentes.....	18
5.1.3 Transiciones electrónicas en tierras raras	20
5.1.4 Activadores o centros luminiscentes	22
5.2 Películas cerámicas y sus aplicaciones.....	23
5.2.1 Recubrimientos, películas delgadas y gruesas.....	24
5.2.2 Aplicaciones de películas cerámicas.	25
5.3 Desarrollo de nuevas matrices para materiales luminiscentes.....	26
5.3.1 Aplicaciones de películas luminiscentes.....	27
5.3.2 Ortovanadatos como nuevas matrices para materiales luminiscentes....	29
5.3.3 Aplicaciones del Europio como centro luminiscente y Bismuto como sensibilizador.....	31
5.4 Síntesis de materiales luminiscentes.....	34
5.4.1 Síntesis Sol-Gel.....	34
5.4.2 Técnica de inmersión (<i>Dip-Coating</i>).....	43
6 Metodología.....	44
6.1 Preparación de los soles.....	46
6.1.1 Materiales.....	47
6.1.2 Primera etapa: Nitrato y acetato de Lutecio	47

6.1.3	Segunda etapa: Matriz y Iones dopantes	48
6.1.4	Limpieza y preparación de sustratos.....	48
6.1.5	Depósito de películas, eliminación de solventes y formación de estructura.....	50
6.1.6	Tratamientos térmicos.....	51
7	Resultados.....	52
7.1	Evolución química del LuVO_4	52
7.2	Caracterización Estructural.....	56
7.3	Caracterización Morfológica.	61
7.4	Propiedades fotoluminiscentes.	65
8	Discusión de resultados.....	73
9	Conclusiones	76
10	Referencias	78

Índice de figuras

Figura 1. Esquema general para explicar transiciones luminiscentes de acuerdo al principio de Franck-Condon en un diagrama de coordenada configuracional, el cual muestra los parámetros de energía (U) y coordenada configuracional (Q). Se muestra la energía en función de la separación entre átomos de un sistema con dos niveles de energía (fundamental y el excitado). Modificado y redibujado de (Gaft, Reisfeld y Panczer, 2015).	18
Figura 2. Procesos de excitación en materiales luminiscentes. A) Mecanismo en un aislante donde no existe fotoconductividad. B) Mecanismo en un semiconductor, en el que después de excitarse al electrón (e ⁻) y este pasa a la banda de conducción (BC) y queda un hueco (+) en la banda de valencia (BV), existe un incremento en la conductividad, a esto se le conoce como fotoconductividad. Elaboración propia.	19
Figura 3. Recombinaciones no radiativas. A) Emisión multifonónica de un semiconductor, en el cual el exceso de energía se manifiesta como vibraciones en la red debido al gran número de fonones de la BC a la BV. B) Transición Auger. El electrón se recombina con el hueco en la BV y el exceso de energía se da a otro electrón; finalmente, el electrón pierde energía de inmediato de forma fonónica. En ambos casos, no existe emisión de luz. Elaboración propia.	20
Figura 4. Esquema de niveles de energía de elementos trivalentes de tierras raras. Retomado de (Gaft, Reisfeld and Panczer, 2015).	22
Figura 5. Representación del proceso de luminiscencia. A) Un activador en una red cristalina huésped. B) Activador y sensibilizador en una red cristalina huésped. C) Red cristalina huésped actúa como sensibilizador y transfiere la energía al activador. Retomado y redibujado de (Peláez Rodríguez, 2012).	23
Figura 6. Estructura del YVO ₄ y LuVO ₄ (Ryba-Romanowski, et al., 2011).	31
Figura 7. Esquema del tipo de productos obtenidos mediante el proceso Sol-gel. Retomado de (Brinker y Scherer, 2013).	36
Figura 8. Esquema simple del proceso de dip-coating.	43
Figura 9. Diagrama de bloques de la metodología empleada para el proceso de síntesis de películas del sistema LuVO ₄ con 2.5% de Eu ³⁺ y xBi ³⁺ %at. [X=(0, 0.5, 1, 1.5)].	44
Figura 10. Etapas de la solución para depósitos del sistema LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , Bi ³⁺ , x% at. Bi ³⁺ [X=0, 0.5, 1 y 1.5] a diferentes concentraciones de bismuto.	47
Figura 11. Comparación de patrón de difracción conseguido experimentalmente (2) en un intervalo de 20-80° y el patrón estándar (1), para una muestra con 0.12 M de acetato de lutecio [Lu(CH ₃ CO ₂) ₃], ICSD número 01-072-0270.	48
Figura 12. Equipo utilizado en la elaboración de películas. (a) Dip-coating, (b) muflas con operación debajo de 900°C (i) y alta temperatura (ii); (d) contenedor de Teflón para soluciones.	51
Figura 13. Depósitos en estado preliminar sobre sustratos de vidrio (a y c) y en estado final sobre sustrato de cuarzo (b y d).	51
Figura 14. (a) Equipo de empastillado Perkin-Elmer para equipo de IR. (b) Vaciado de polvos para compresión. (c) Montaje de equipo previo al prensado.	53
Figura 15. Espectro obtenido mediante FTIR del sistema LuVO ₄ con 2.5% de Eu ³⁺ y x% at. Bi ³⁺ [X= (0, a), (0.5, b), (1, c) y (1.5, d)], bajo diferentes tratamientos térmicos de 700-1000°C.	55
Figura 16. Comparación de patrón de difracción teórico y sus planos principales de 20-80 grados (1) y el conseguido experimentalmente para polvo preparado a 0.12 M de acetato de lutecio [Lu(CH ₃ CO ₂) ₃].	58
Figura 17. Difractogramas con la evolución estructural de las películas de LuVO ₄ :Eu ³⁺ , Bi ³⁺ para una concentración de x% at. Bi ³⁺ [x= 0, a; 0.5, b; 1.0, c; 1.5, d].	59
Figura 18. Micrografía de la película de LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , 1.5Bi ³⁺ a temperatura de depósito de 900°C, a 500X.	63
Figura 19. Micrografía de la película de LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , 1.5Bi ³⁺ a temperatura de depósito de 900°C, a 1000X.	63
Figura 20. Micrografía de la película de LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , 1.5Bi ³⁺ a temperatura de depósito de 900°C, a 2500X.	63
Figura 21. Micrografía de la película de LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , 1.5Bi ³⁺ a temperatura de depósito de 900°C, a 5000X.	63
Figura 22. Micrografía de la película de LuVO ₄ :2.5Eu ³⁺ , 1.5Bi ³⁺ a temperatura de depósito de 900°C, a 10000X.	63

Figura 23. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 900°C , a 25000X.....	63
Figura 24. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 500X	64
Figura 25. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 1000X	64
Figura 26. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 2500X	64
Figura 27. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 5000X	64
Figura 28. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 10000X.....	64
Figura 29. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a temperatura de depósito de 1000°C , a 25000X.....	64
Figura 30. Distribución de diámetros equivalentes y distribución normal, de partículas obtenidas por analizador de imagen (KLONK-Image Measurment), para el sistema de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$, (a) 900°C y (b) 1000°C	65
Figura 31. Espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) de una película de LuVO_4 con 2.5%at. Eu^{3+} y 1.5%at. Bi^{3+} tratada a 1000°C	66
Figura 32. (a) Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$) de películas del sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [$X=0, 0.5, 1$ y 1.5], bajo tratamiento térmico de 1000°C , 3 h; (b) Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$) de películas del sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x Bi^{3+} %at. [$X=(0,b)$; (0.5,c); (1,d) y (1.5,e)], bajo diferentes tratamientos térmicos de $700\text{-}1000^\circ\text{C} / 3\text{hrs}$	69
Figura 33. (a) Estudio de relación de intensidad contra concentración para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [$X=0, 0.5, 1$ y 1.5], bajo tratamiento térmico de $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ y $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$. (b) Estudio de relación de intensidad contra concentración sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y 1.5% at. Bi^{3+} , bajo tratamiento térmico de 1000°C y $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$	70
Figura 34. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [$X=(0, A)$; (0.5, B);(C, 1.0) y (1.5,D)]	72

Índice de Tablas

Tabla 1 Condiciones experimentales iniciales	45
Tabla 2 Matriz Experimentos etapa I.....	45
Tabla 3 Concentraciones a utilizar de dopantes	46
Tabla 4 Matriz de experimentos Etapa II.....	46
Tabla 5 Tamaño de cristales de los sistemas $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$, x% at. Bi^{3+} [$X=0, 0.5, 1$ y 1.5].....	61
Tabla 6 Relación de color con diagrama de cromaticidad, coordenada e intensidad fotoluminiscente.	72

Resumen

En el presente trabajo se reporta el desarrollo de un nuevo material que es parte de la creciente investigación de los materiales luminiscentes. Durante el desarrollo del proyecto, se realizó un procedimiento experimental diseñado para sintetizar y caracterizar morfológicamente y estructuralmente películas obtenidas de vanadato de lutecio, así como la evolución química y sus propiedades fotoluminiscentes, las cuales fueron activadas con europio, sensibilizadas a través de bismuto y depositadas como películas mediante la metodología Sol-gel y la técnica por inmersión. Los depósitos se llevaron a cabo sobre vidrio y cuarzo, después de limpiarlos adecuadamente. Se emplearon como precursores: acetato de lutecio, nitratos de europio y bismuto como fuentes dopantes, así como metavanadato de amonio. Se prepararon dos soles, el primero a 0.12 M de acetato de lutecio y metavanadato de amonio, empleando agua destilada como disolvente; el segundo, con relación a la concentración del acetato de lutecio, contiene a los nitratos de europio y bismuto, variando de 0 a 1.5 % atómico de bismuto, con respecto a la cantidad de europio en la solución precursora. Se mezclaron ambos soles disolviendo con ácido cítrico, para posteriormente agregar los alcoholes y estabilizantes y finalmente, el surfactante (ácido plurónico F-127), para densificar y modificar los tamaños de partículas, así como lograr obtener películas uniformes. Se depositaron las películas mediante tres ciclos de inmersión, donde cada inmersión tuvo un proceso de eliminación de solventes a 100°C por 10 min y una etapa de volatilización de remanentes orgánicos a 600°C por 20 min. Finalmente se sometieron a varias temperaturas de tratamiento térmico de 600°C a 1000°C por 3 h con la finalidad obtener la estructura cristalina del LuVO_4 . El desarrollo experimental se realizó con el fin de analizar el efecto que tiene el contenido de bismuto y la temperatura de tratamiento térmico en las emisión luminiscente del ion Eu^{3+} cuyas transiciones características son: $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$), es decir, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda_{\text{em}}=577\text{-}581$ nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{\text{em}}=585\text{-}600$ nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}}=610\text{-}630$ nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda_{\text{em}}=630\text{-}680$ nm) y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda_{\text{em}}=680\text{-}720$ nm). Se estudiaron las morfologías por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se obtuvieron micrografías de las películas observándose que las mismas están formadas por nanopartículas de morfología tipo rice o “arroz” (según el National Institute of Standards and Technology, NIST) con tamaño de 579.32 ± 96 nm a 716.36 ± 123 nm, las cuales se encuentran preferentemente agrupadas en la superficie. La evolución de los enlaces presentes en las películas se obtuvo mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En los espectros obtenidos, se muestra presencia de grupos H-O-H ($3100\text{-}3600$ cm^{-1}) debido a los grupos hidroxilo de los solventes, los cuales empiezan a desaparecer a 200°C, así mismo las bandas de los grupos carbonilo ($1700\text{-}1725$ cm^{-1}) desaparecen a partir de los 500°C, finalmente se observaron bandas características de enlaces Lu-O y al grupo vanadato entre los $800\text{-}840$ cm^{-1} y $430\text{-}450$ cm^{-1} , respectivamente. La estructura

cristalina fue analizada por difracción de rayos X. En temperaturas de hasta 600°C se observa un comportamiento amorfo, con el aumento de la energía se observa que a partir de los 700 °C se presenta la estructura típica tipo tetragonal del LuVO_4 con un grupo espacial $I4_1/amd$, la cual al incrementar la temperatura se afinan. Además, se realizó un estudio de perfilomería, donde el espesor de las películas es aproximado a 7.74 μm . En cuanto a las propiedades luminiscentes, se evaluaron por medio de espectros de emisión fotoluminiscente (FL) el máximo intensidad de emisión del Eu^{3+} se presenta en películas con 1.5 % de bismuto atómico, siendo excitadas las mismas a 300 nm, por lo que es posible afirmar que existe un mecanismo de transferencia de energía entre los iones Bi^{3+} y los iones Eu^{3+} . Por otro lado, respecto a la temperatura, el máximo se encuentra en los sistemas tratados térmicamente a 1000 °C, como consecuencia probablemente del aumento de la cristalinidad del sistema y de que las películas se encuentran orientadas preferentemente en el plano (200) .De igual forma, se logran identificar de manera clara las transiciones características del europio $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$), las cuales dan como resultado la emisión de un rojo muy puro cuyas coordenadas en el diagrama de cromaticidad son ($x=0.66024$, $y=0.33945$) de acuerdo a la Comisión Internacional de Iluminación (CIE, Comission Internationale de l'Éclairage).

1 Introducción

Actualmente, los llamados fósforos; materiales con propiedades luminiscentes, han sido sintetizados por diversas técnicas y en trabajos recientes se ha demostrado que debido a su gran capacidad de convertir radiación UV al espectro visible son atractivos para múltiples aplicaciones en campos como la catálisis, la óptica y la electrónica (Chen, Pagonis y Lawless, 2010; Chen, et al., 2010). En su mayoría, los materiales luminiscentes suelen ser óxidos, sulfuros u oxisulfuros impurificados con algún metal de transición o tierras raras (Xu, et al., 2011; Yang, et al., 2013). Es por ello que algunos lantánidos conocidos como ortovanadatos son actualmente utilizados como matrices debido a su eficiencia de emisión como lo han demostrado el YVO_4 , el LaVO_4 y el LuVO_4 (Zhang, et al., 2011), los cuales tienen propiedades únicas, debido a la forma en que se combinan sus elementos presentes estequiométricamente y las simetrías de los cristales en los óxidos complejos que no se encuentran en aquellos que son simples (Medina Velázquez, 2013; Morales Ramírez, et al., 2014). Así mismo, los iones de tierras raras que se utilizan como impurezas en los ortovanadatos han mostrado fuertes emisiones, así como variantes en los colores de emisión correspondientes a los diferentes iones activadores bajo excitación de un haz de electrones o radiación ultravioleta. Las propiedades luminiscentes presentadas en estos materiales dependen en gran parte a la localización en los niveles de energía 4f de los dopantes y la relación de la banda de valencia (BV) y de conducción (BC) de la matriz (Krumpel, et al., 2009; Chen, et al., 2010; Xia, et al., 2010a; Zhang, et al., 2011). En el caso del LuVO_4 , existe investigación relacionada a diversos métodos de síntesis y de sus propiedades a nivel nanométrico, ya que ha demostrado tener mejores propiedades ópticas que el YVO_4 , (Chen, Pagonis y Lawless, 2010; Yang, et al., 2013). Sin embargo, la mayoría de los procesos de síntesis que se han desarrollado para su obtención requieren temperaturas altas y un ambiente controlado para llevar a cabo la reacción; por ejemplo, la síntesis por reacción de estado sólido ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) o la hidrotermal ($80\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) (Santos, 2004). Como consecuencia, en estudios recientes se investigan nuevos procesos de síntesis que sean sencillos, ayuden a ahorrar energía y puedan ser escalables a la industria. Es el caso de la síntesis Sol-gel, nos permite preparar materiales homogéneos, de alta pureza, con la posibilidad de controlar morfologías e impurezas a temperaturas bajas de preparación sin tener ambientes en extremo controlados.

En éste trabajo, se obtuvieron películas delgadas y transparentes del fósforo $\text{LuVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} usando síntesis Sol-gel y el método por inmersión (dip-coating) usando al Bi^{3+} como sensibilizador del Eu^{3+} para mejorar la intensidad de emisión roja, bajo radiación UV; así mismo, se caracterizaron las películas en su estructura cristalina y la intensidad de

excitación/emisión de las mismas en relación al incremento de la temperatura de tratamiento y al incremento en la concentración de Bi^{3+} .

2 Justificación

El estudio del uso de iones de tierras raras o metales de transición, como principales generadores del fenómeno de la luminiscencia, ha provocado que se investiguen y desarrollen, nuevos materiales, que los incorporen como impurezas y a su vez como, activadores, sensibilizadores o emisores de luz. Así mismo, se desean crear nuevas metodologías que no requieran cantidades grandes de energía para sintetizarlos y en consecuencia, la posibilidad de escalarlo a la industria. En el caso de las tierras raras, éstas pueden emplearse como impurezas, para crear los llamados fósforos, y cuya disponibilidad no es escasa. Según la USGS (U.S. Geological Survey), son un grupo relativamente abundante, compuesto por el escandio, itrio y los lantánidos y cuya abundancia en la corteza va, desde el cerio (25º elemento más abundante de los 78 elementos en la corteza terrestre a 60 ppm), hasta el tulio y el lutecio, cuya abundancia es alrededor de 0.5 ppm, lo que las convierte en candidatas para seguir siendo utilizadas en aplicaciones diversas. Por un lado, se pretende analizar la matriz de vanadato de lutecio, debido a que se ha comprobado que podemos incorporar iones ópticamente activos. Por otro lado, se sabe que los iones Eu^{3+} y Bi^{3+} son los que provocan el fenómeno luminiscente en los fósforos, cuando se impurifica una matriz como el YVO_4 y como resultado emiten en rojo, en el caso del europio y como sensibilizador, en el caso del bismuto. Es por ello que, lograr obtener un material que absorba radiación ultravioleta, para posteriormente emitir en la región del visible, es la principal motivación por las que se desea estudiar estos materiales a través de la presente investigación.

3 Hipótesis

Será posible obtener, mediante el método Sol-gel y la técnica de inmersión, películas delgadas transparentes y homogéneas del sistema LuVO_4 , las cuales, al ser impurificadas con iones Eu^{3+} y Bi^{3+} , podrán emitir, mientras son excitadas en la región UV, luz visible en la región roja del espectro electromagnético, así como, mejorar su emisión en función a la concentración del bismuto incorporado a la película.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Sintetizar películas de $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} por medio del método Sol-gel y la técnica por inmersión (dip-coating), con propiedades luminiscentes para la generación de luz visible en la región roja del espectro electromagnético.

4.2 Objetivos Específicos

- Obtener soles homogéneos y estables del sistema Lu-VO₄, que permitan la obtención del LuVO₄.
- Obtener películas delgadas transparentes, homogéneas y libres de fractura del sistema LuVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺.
- Caracterizar estructuralmente (DRX), evolución química (FTIR) y morfológicamente (MEB), las películas obtenidas.
- Analizar el efecto de la concentración del Eu y del Bi en las propiedades fotoluminiscentes de las películas obtenidas.

5 Antecedentes y estado del arte

En la sociedad moderna existen diferentes maneras de producir luz, la generación de luz eléctrica es una demostración de cómo el hombre ha desarrollado y aplicado el entendimiento físico y químico para mejorar su vida y desarrollar nuevas tecnologías para producirla.

En el siglo XIX la Revolución Industrial cambió por completo la sociedad europea y norteamericana. Los productos hechos a mano o artesanales abrieron paso a aquellos fabricados por medio de máquinas y las compañías se vieron obligadas a construir fábricas para atender la creciente demanda de bienes de consumo. Como resultado, los trabajadores se concentraron en grandes ciudades y la presión por llevar energía eléctrica se incrementó.

El estudio de la electricidad por Michael Faraday fue importante para desarrollos posteriores en generación de electricidad, sin embargo a finales de los 1800s la tecnología más utilizada era el vapor.

El gas inflamable, proveniente del carbón, era llevado por tuberías hacia las lámparas por las calles. Durante décadas, fueron empleadas durante la noche y apagadas al amanecer y eventualmente, al ser incorporadas en los hogares, crearon ambientes peligrosos, con olores desagradables y sucios.

A finales del siglo XIX, el inglés Humphry Davy, produjo luz a través de una lámpara de arco. La cual, más que tener un bulbo y un filamento, consistía en hacer pasar energía eléctrica, através de dos varillas de carbono separadas por unas cuantas pulgadas de distancia. El movimiento de los electrones, hacía que la temperatura se le elevara tanto que se vaporizaba el carbono y éste emitía brillo. Sin embargo no podía llevarse esta tecnología a los hogares, las varillas de carbono tenían un tiempo de vida corto y debían colocarse a exactas 4 pulgadas (10 cm) para que el arco funcionara de manera óptima.

Así continuaron los experimentos a lo largo de éste tiempo, Davy construyó un nuevo arco ahora usando filamento de platino en 1809. En 1841 Frederick de Molenys construyó un arco con filamento de platino dentro de un globo de vidrio en vacío, con lo que se comprobó que la remoción de aire disminuía la reacción química del filamento con éste, incrementando el tiempo de duración de la emisión de luz. En 1860 Joseph Swan creó la primer bombilla a vacío parcial con filamento de carbono, sin embargo, no era viable económicamente, debido a que el tiempo de vida era muy corto. William Sawyer y Albon Man usaron diferentes tipos de carbono en el filamento pero no funcionaron tan bien como los de bamboo que Edison ocupó. Finalmente, la primera forma de iluminación que usaban energía eléctrica se le atribuye a Edison (1879), él experimentó también con

platino, cuya línea de investigación dio por resultado que éste absorbía oxígeno del aire, lo que provocaba que su punto de fusión disminuyera. Aunque, no fue hasta 1910 que William David Coolidge de General Electric, mejoró la manufactura de un filamento hecho de tungsteno.

Considerando lo anterior, las lámparas de filamento (o incandescentes), generan luz por medio de radiación térmica, mejor conocida como *luz incandescente*. La *incandescencia* es aquella luz que se emite de algunos materiales cuando son calentados por arriba de los $\sim 600^{\circ}\text{C}$, con un espectro de emisión cuyo máximo se mueve hacia la región azul, del espectro electromagnético, a medida que se incrementa la temperatura.

Como ejemplo de incandescencia, tenemos las lámparas de tungsteno, en las cuales se calienta un filamento, mediante el paso de una corriente eléctrica, hasta que se produce la emisión de luz; esto ha sido utilizado con fines de iluminación artificial. No obstante, éste método de iluminación, tienen baja eficiencia energética (pérdidas por calor alrededor del 90%), el material emisor se evapora durante su uso y se condensa en la pared fría de vidrio (el cual pierde transparencia). Esto motivó la búsqueda de métodos más eficientes para la iluminación. En este proceso, se llegó al desarrollo de las lámparas fluorescentes o de “luz fría”. En 1855, Heinrich Geissler diseñó un artefacto, capaz de lograr vacío dentro de un tubo de vidrio, en el cual era posible aplicar un potencial alto a un gas contenido a una muy baja presión, a éste se le conoció como “tubo de Geissler”.

Por su parte, Röntgen descubrió los rayos X en 1895, cuando experimentaba con un tubo de vacío, envuelto en papel negro. En aquel experimento, sobre la mesa de al lado estaba un papel indicador de platinocianuro de bario, el cual presentó una línea transversal, por lo que él dedujo, que era un tipo de radiación electromagnética. Sin embargo, existían evidencias de que éstos, no se comportaban como luz ordinaria y no fue hasta 1912, que la solución vendría de la mano con la difracción de rayos X con Friedrich y Knipping, basándose en una propuesta de Max von Laue. La propuesta de Laue fue, asociar las estructuras cristalinas con la longitud de onda de los cristales presentes en ellas, es decir, si la longitud de onda era pequeña, los átomos que forman la estructura se distribuían de manera irregular, entonces, al comparar la distancia entre átomos con la longitud de onda, se producían interferencias. Por lo tanto, midiendo las distancias de máximos y mínimos de intensidad, se deduce la longitud de los rayos X.

En 1898 se crea la primera lámpara de descarga, la cual consistía de un tubo de vidrio con gas de nitrógeno o dióxido de carbono, esta fue diseñada por Daniel McFarly Moore.

En los años 30's y antes de la Segunda Guerra Mundial se obtiene una mejora en la iluminación artificial mediante el empleo de las lámparas fluorescentes. Estas contenía un

material llamado *fósforo* en su interior, que era excitado mediante la luz producida por un gas (vapor de mercurio a baja presión), el cual que era sometido a un campo eléctrico en su interior, generando radiación ultravioleta (254 nm); el fósforo, convertía esa radiación en luz blanca y tenía una eficiencia de conversión de energía eléctrica mayor a la de las bombillas incandescentes. Gradualmente fueron utilizándose tubos llamados de *zenon* y *neon* en combinación con diversos materiales para obtener colores diversos y que fueron exhibidas por Georges Claude en París, en 1937.

Para efectos de iluminación, la luz blanca es un requerimiento esencial y se puede lograr usando un solo fósforo si su emisión es continua en todo el espectro visible. Basándose en ello Friedrich Meyer inventó una lámpara en 1926, sin embargo no fue hasta 1938, que éstas comenzaron a emplear halofosfatos como $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F}):\text{Sb}^{3+}$, Mn^{2+} y que hasta ahora siguen en uso.

En 1971 el uso de tierras raras como materiales luminiscentes, sugerido por Koedam y Opstelten, basados en las transiciones f-f, los fósforos pueden llevar las emisiones al espectro visible, lo que da como resultado una mayor eficiencia de emisión, sin embargo, debido al tipo de bandas de emisión las oportunidades de abarcar una parte amplia del espectro son bajas (Ekambaram y Patil, 1995). De modo que, deben mezclarse tres colores diferentes en los fósforos (azul, verde y rojo), para obtener emisión blanca.

Los materiales luminiscentes son utilizados globalmente en diversas aplicaciones como, monitores de computadoras, osciloscopios, pantallas de radares o automóviles, terminales de microscopios, lámparas fluorescentes (conocidas como, lámparas ahorradoras), equipo médico como los rayos-X o dosimetría, etc. Si bien se han sintetizado infinidad de materiales, aún son pocos aquellos que pueden llevarse a aplicaciones tecnológicas, debido a factores como eficiencia en emisión y color, tiempos de decaimiento, efectos de extinción luminiscente, estabilidad química, reproducibilidad del experimento (materiales y propiedades), disponibilidad de las materias primas, costos, etc.(Feldmann, et al., 2003). Por consiguiente, las investigaciones se han volcado hacia campos como mejora de la estructura de los fósforos, morfología en sus partículas, generación y propagación de la luz, efectos por su degradación, etc.

5.1 Luminiscencia.

Se define a la *luminiscencia*, como los diferentes medios de una sustancia para emitir luz bajo la influencia de diversas radiaciones o estímulos.

Los materiales luminiscentes se pueden clasificar dependiendo del medio que se emplea para producir la excitación, sirvan de ejemplo:

- Electroluminiscencia: Se produce debido a la incidencia de un campo eléctrico.
- Triboluminiscencia: Es a partir de fuerzas mecánicas, como la fricción, el rayado, la molienda, etc.
- Quimioluminiscencia: Derivada de reacciones químicas, por ejemplo, en la ciencia forense se usa una disolución de H_2O_2 (agua oxigenada) y de luminol, éste se coloca en la zona donde se sospecha que hay sangre y, si la hay, dicha disolución contactará con el hierro que se encuentra en el grupo hemo de la hemoglobina y actuará como catalizador a la reacción, lo cual provoca que la “zona sangrienta” se ilumine de un color azul brillante durante unos 30 segundos.
- Bioluminiscencia: Ocurre debido a reacciones químicas. Por ejemplo, las luciérnagas, tienen órganos lumínicos especiales situados bajo el abdomen, cuando absorben oxígeno, éste se combina dentro de las células especiales con una sustancia llamada luciferina y reacciona produciendo luz sin apenas generar calor.
- Fotoluminiscencia: Es la emisión de radiación electromagnética cercana al espectro visible, generada por la absorción de ondas electromagnéticas (luz o fotones) (Martín, 1993).

Ésta última es muy importante en el contexto del presente trabajo, debido a que se pretende sintetizar un material fotoluminiscente.

Además, la luminiscencia se puede clasificar en *fluorescencia* y *fosforescencia*. El término de fluorescencia, tiene su origen basado en el fenómeno relacionado con el mineral llamado *fluorita*, debido a que emite luz bajo excitación ultravioleta (UV) y fue en éste donde por primera vez fue reconocido éste fenómeno; además, se distingue por tener un pequeño lapso de tiempo ($t \leq 10^{-8}$ segundos), entre excitación y emisión; ésta última cesa tan pronto como se elimina la fuente de excitación. En el caso de que una sustancia emita luz incluso después de que cese la excitación, se le nombra *fosforescencia*; por ello tiene un tiempo de decaimiento más largo ($t > 10^{-8}$ segundos), éste nombre fue dado, debido a las propiedades ópticas de los fósforos. Un fósforo contiene un metal de transición o diversas tierras raras como impurezas. Etimológicamente ‘fósforo’ proviene del latín phosphōrus 'lucero del alba', y este del griego phōsphōros que literalmente significa 'portador de luz'; sin embargo, el fósforo como elemento no se considera un fósforo, aunque sea altamente reactivo al unirse con el oxígeno y emitir una tenue luz, a lo cual se le llama combustión lenta.

La *fotoluminiscencia*, también se clasifica en dos tipos: *intrínseca* y *extrínseca*. La *fotoluminiscencia intrínseca* se presenta en un material puro sin la presencia de impurezas o defectos (Medina Velázquez, 2013). La *fotoluminiscencia extrínseca* es generada por un centro luminiscente (impureza) incorporado en una matriz, el cual es llevado a un estado excitado absorbiendo luz directamente y el proceso de desexcitación da lugar a la emisión de luz.

5.1.1 Procesos radiativos y no radiativos.

Un sólido, expuesto a una fuente de luz, puede absorber y posteriormente emitir la energía, mediante procesos de recombinación en sólidos, radiativos o no radiativos. Los *procesos radiativos* son aquellos donde existe emisión de fotones (espectro visible), debido a que existen impurezas en un material y estas sufren transiciones entre los niveles de energía, ver Figura 2. Mientras que las *recombinaciones no radiativas*, se deben a defectos en la red, las cuales sirven como trampas en los niveles de energía y como consecuencia esta, se manifiesta por vibraciones en la red de átomos, dando como resultado el calentamiento de una muestra, ver Figura 3.

Para comprender el proceso de la luminiscencia, se considerará la interacción entre un fotón que excitará y una impureza existente en el material. Cuando el fotón excita a la impureza y existe una coincidencia con alguna transición de ésta última, existe absorción y la energía (U_a) es transmitida a la impureza, llevándola a un estado excitado (Figura 1, A-B). El dopante excitado entonces, perderá energía y volverá a su estado base como *relajación fonónica* (calentamiento del material) ó llegará a un estado de menor energía, pero mayor al de su energía inicial (Figura 1, B-C) y finalmente regresará de un estado intermedio a su estado fundamental emitiendo un fotón (Figura 1, C-Estado fundamental). Aunque se haya transformado parte de esa energía inicial (U_a) en calor, en general la energía de emisión será menor a U_a y esa diferencia es lo que conocemos como *desplazamiento de Stokes*. En consecuencia, la longitud de la onda que se emite deberá ser mayor que aquella que se ha absorbido. Por ejemplo, si tenemos una absorción en la luz azul o verde, la longitud de onda de la luminiscencia debe ser mayor y se puede presentar en la región roja del espectro. Aquellos fósforos que tienen un desplazamiento de Stokes muy grande, exhiben extinción luminiscente (*quenching*) a bajas temperaturas, lo cual es una desventaja en éste tipo de materiales para aplicaciones como '*displays*', sin embargo se ha demostrado en algunos casos que, mediante el uso de tierras raras, se puede evitar el *quenching*, debido a que sus procesos de emisión son afectados muy poco por las condiciones ambientales (Solé, Bausa y Jaque, 2005; Chen, Pagonis y Lawless, 2010).

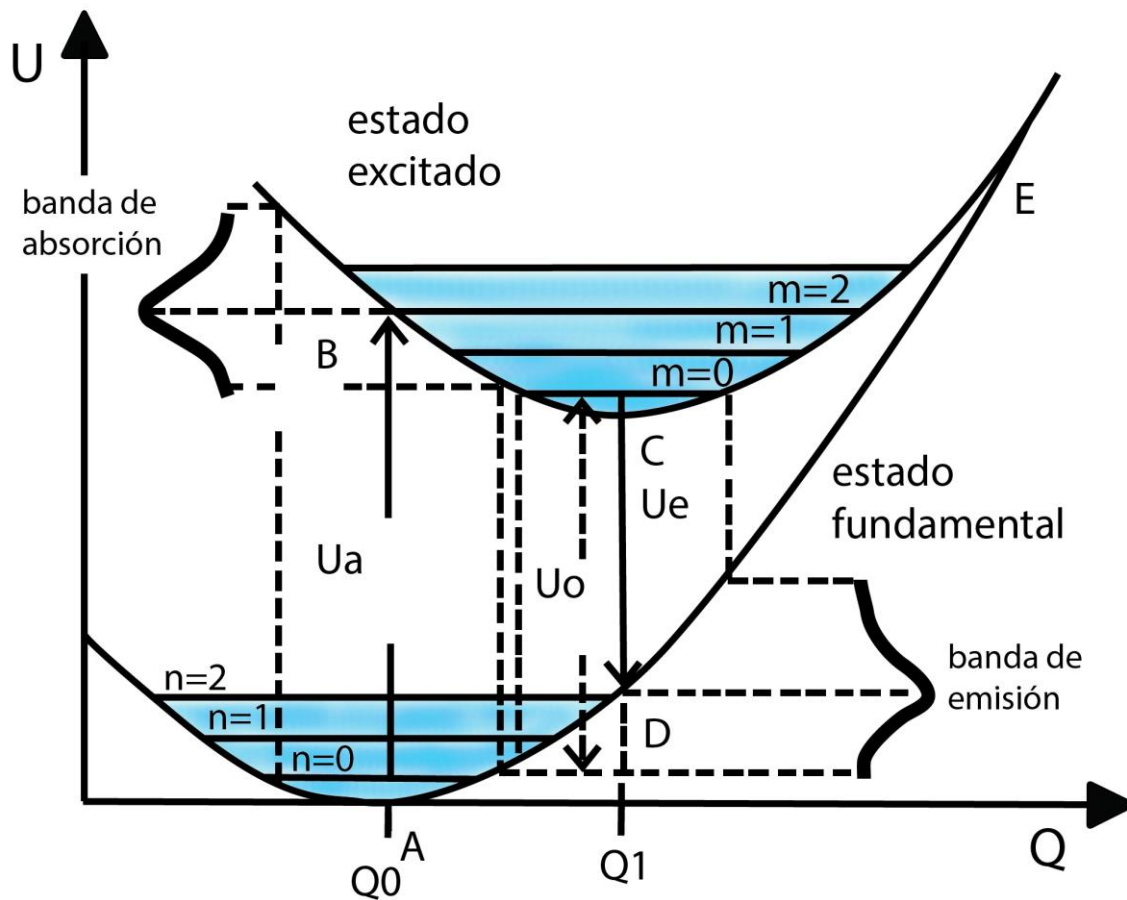


Figura 1. Esquema general para explicar transiciones luminiscentes de acuerdo al principio de Franck-Condon en un diagrama de coordenada configuracional, el cual muestra los parámetros de energía (U) y coordenada configuracional (Q). Se muestra la energía en función de la separación entre átomos de un sistema con dos niveles de energía (fundamental y el excitado). Modificado y redibujado de (Gaft, Reisfeld y Panczer, 2015).

5.1.2 Procesos de excitación en materiales luminiscentes

Los niveles energéticos de un átomo, se dividen en un gran número de subniveles llamado banda, los cuales están espaciados continuamente dentro de ella. Cada nivel energético de un átomo, contiene una banda con sus respectivos subniveles. Estas bandas, pueden estar muy separadas (material aislante), muy próximas (material semiconductor) e incluso traslaparse (material conductor), dependiendo del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido.

Los materiales luminiscentes pueden ser aislantes (banda prohibida (BP) $> 3\text{eV}$) ó semiconductores (banda prohibida $< 3\text{eV}$), éstas diferencias dan lugar a dos mecanismos para que se genere la luminiscencia para cada uno, el primero es la luminiscencia por anchos de banda (*band gap luminescence*) y el segundo, la luminiscencia característica (*characteristic luminescence*), respectivamente. El fenómeno de la luminiscencia, se

produce como consecuencia de que los electrones, sufren transiciones de la banda de conducción (BC) a estados intermedios y sus espectros pueden ser modificados por el *campo de la estructura cristalina*, es decir, los iones que aceptan o donan electrones afectan directamente las propiedades luminiscentes, introduciendo estados de energía a las bandas. En particular, cuando un metal de transición es incorporado a sólidos o líquidos, cambian diversas propiedades espectroscópicas (posición, distancias interatómicas, intensidad y absorción), si lo comparamos con aquellos iones en estado gaseoso. Estos cambios, son los que se explican con la *teoría de campo del cristal*, la cual asume que los aniones (ligantes), rodean al ion metálico como si fuese un punto con carga eléctrica (Solé, Bausa y Jaque, 2005).

En el caso de los *semiconductores*, hablamos de fósforos que se utilizan en: tubos de rayos catódicos (CRTs), electroluminiscencia (EL), variadores de frecuencia (VFD), emisores de campo (FEDs), etc. Como resultado de que requieren menos energía, para crear pares de hueco-electrón, a diferencia de los aislantes. Por esta razón, estos materiales generan luminiscencia, haciendo transiciones de la banda de conducción (BC) a la banda de valencia (BV) y los iones que hacen las veces de aceptor y donador, introducen estados de energía a las bandas y como consecuencia alteran las propiedades luminiscentes de los mismos. La *luminiscencia característica* se origina de éstas transiciones de energía de un estado de mayor energía a uno de menor energía en centros localizados, como en los sitios de los *iones activadores*.

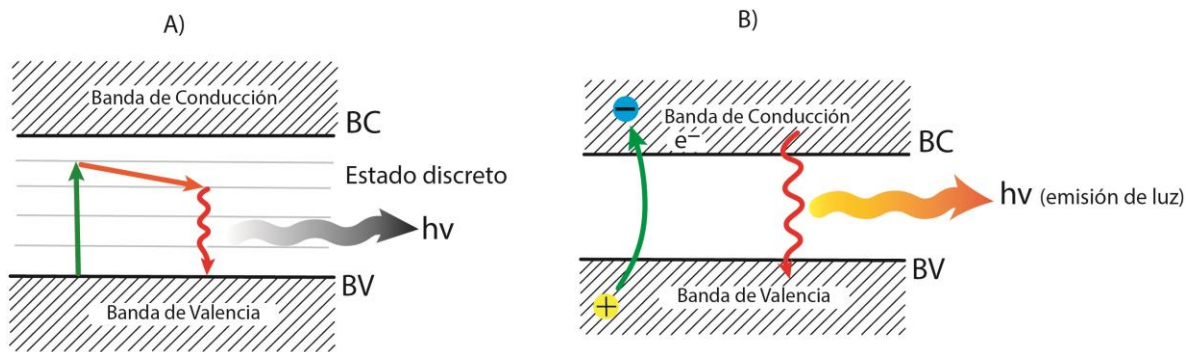


Figura 2. Procesos de excitación en materiales luminiscentes. A) Mecanismo en un aislante donde no existe fotoconductividad. B) Mecanismo en un semiconductor, en el que después de excitarse al electrón (e^-) y este pasa a la banda de conducción (BC) y queda un hueco (+) en la banda de valencia (BV), existe un incremento en la conductividad, a esto se le conoce como fotoconductividad. Elaboración propia.

En el caso de los *aislantes*, la separación entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) es muy grande. Si la energía que incide sobre el material es menor que la separación entre la BC y la BV, la energía es absorbida por el *ion activador*, es decir, si introducimos un ión activador, éste da lugar a niveles de energía intermedios a esto se le llama *excitación directa*, así mismo se puede dar el mecanismo de desexcitación produciendo la emisión de un fotón. Por otro lado, si la energía incidente es mayor que la de la banda prohibida, la red de átomos absorberá la energía creando pares hueco-

electrón en ella y subsecuentemente, recombinaciones en los sitios de los activadores, a esto se le nombra *excitación indirecta*.

En cualquier caso, la energía que los electrones absorben de los fotones para llegar a un estado de mayor energía, es gracias al efecto fotoeléctrico, además de ser un proceso casi instantáneo (10^{-18} s). El electrón, debe perder una cantidad de energía proporcional al ancho de banda de energía al regresar al estado basal por *procesos radiativos* (emisión de fotón) y *no radiativos* (producción de fonones), ya explicados en la sección anterior (Figura 2 y Figura 3, respectivamente); los cuales, tienen la característica de llevarse a cabo a menor tiempo que la absorción (excitación), es decir, aproximadamente 10^{-6} a 10^{-3} s para el primero y 10^{-8} s para el segundo. Aludiendo que, se considera, un material luminiscentemente eficiente, a aquellos en que su producción fonónica, es minimizada (Lakshmanan, 2008).

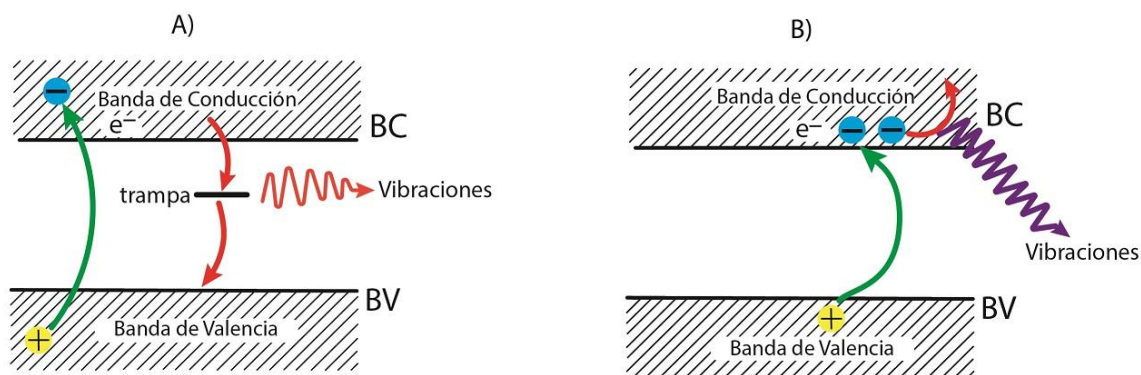


Figura 3. Recombinaciones no radiativas. A) Emisión multifonónica de un semiconductor, en el cual el exceso de energía se manifiesta como vibraciones en la red debido al gran número de fonones de la BC a la BV. B) Transición Auger. El electrón se recombina con el hueco en la BV y el exceso de energía se da a otro electrón; finalmente, el electrón pierde energía de inmediato de forma fonónica. En ambos casos, no existe emisión de luz. Elaboración propia.

5.1.3 Transiciones electrónicas en tierras raras

Los iones de tierras raras (RE), son usados para múltiples aplicaciones, como fósforos, láseres, y amplificadores. Por lo anterior, los fósforos de tierras raras son una alternativa de desarrollo de dispositivos opto-electrónicos y de iluminación que continua en creciente investigación para obtener materiales emisores de luz más eficientes, con mayor vida útil, poco contaminantes, de menor volumen y consumo de energía (Li, et al., 2005).

Particularizando en la *luminiscencia extrínseca* para los lantánidos, los cambios de estados suceden por medio de transiciones electrónicas que se dan entre los estados de los subniveles con configuraciones electrónicas del tipo 4f-4f de iones de tierras raras trivalentes, incorporados en un material matriz.

Algunas emisiones de las transiciones 4f-5d suelen utilizarse para aplicaciones de iluminación, pantallas, materiales centellantes, etc.; por ejemplo, las del cerio y el europio, cuyas configuraciones electrónicas al exterior son $4f^15d^16s^2$ y $4f^76s^2$ respectivamente, los cuales se incorporan a cristales como cationes divalentes o trivalentes. En el caso de aquellos que son iones trivalentes (5d, 6s y 4f) los electrones son removidos y los iones de tierras raras (RE)³⁺ sufren las transiciones en los subniveles de energía de 4fⁿ. En el caso de los iones divalentes de los lantánidos, éstos tienen un electrón más en los subniveles f, en contraste, los iones trivalentes suelen mostrar transiciones ópticas entre los subniveles f a d, lo cual les da características espectroscópicas especiales a ambos tipos (Martín, 1993).

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen configuraciones electrónicas externas de $5s^25p^64f^n$, donde $n=1$ (Ce³⁺) a $n=13$ (Yb³⁺), el cual indica el número de electrones en la capa 4f, estos electrones, son los responsables de las transiciones ópticas. Los electrones de valencia, son protegidos por los electrones más alejados (5s y 5p) de menor energía ($5s^25p^6$) como si fuesen una coraza. En consecuencia, los electrones de valencia trivalentes de los iones de tierras raras, no se ven afectados por aquellos iones enlazantes en el cristal y es por ello, que los espectros de los iones de tierras raras sean similares de un cristal a otro. En los cristales, algunas de estas transiciones se dice que son permitidas debido al campo del cristal y a que la interacción de los iones con la matriz es débil, como consecuencia, sus espectros de emisión son casi independientes de la misma; sin embargo, esto deriva en un tiempo de vida media del estado excitado larga. Estos espectros fueron obtenidos en base a mediciones al cloruro de lantano (LaCl₃) gracias a Dieke y colaboradores en 1968 y obtuvieron el famoso *diagrama de energía de Dieke* (Figura 4), el cual muestra los estados de energía de los iones de tierras raras con la nomenclatura $^{2S+1}L_J$ donde L es número cuántico angular total (*total angular quantum number*) de aquellos electrones cerca de las capas de energía; S es el número cuántico de spin (*spin quantum number*) y 2S+1 es el número de la función de onda (*number wave functions*) que representa la interacción electrónica, también conocida como multiplicidad y $J = L + S$ (Solé, Bausa y Jaque, 2005; Lakshmanan, 2008).

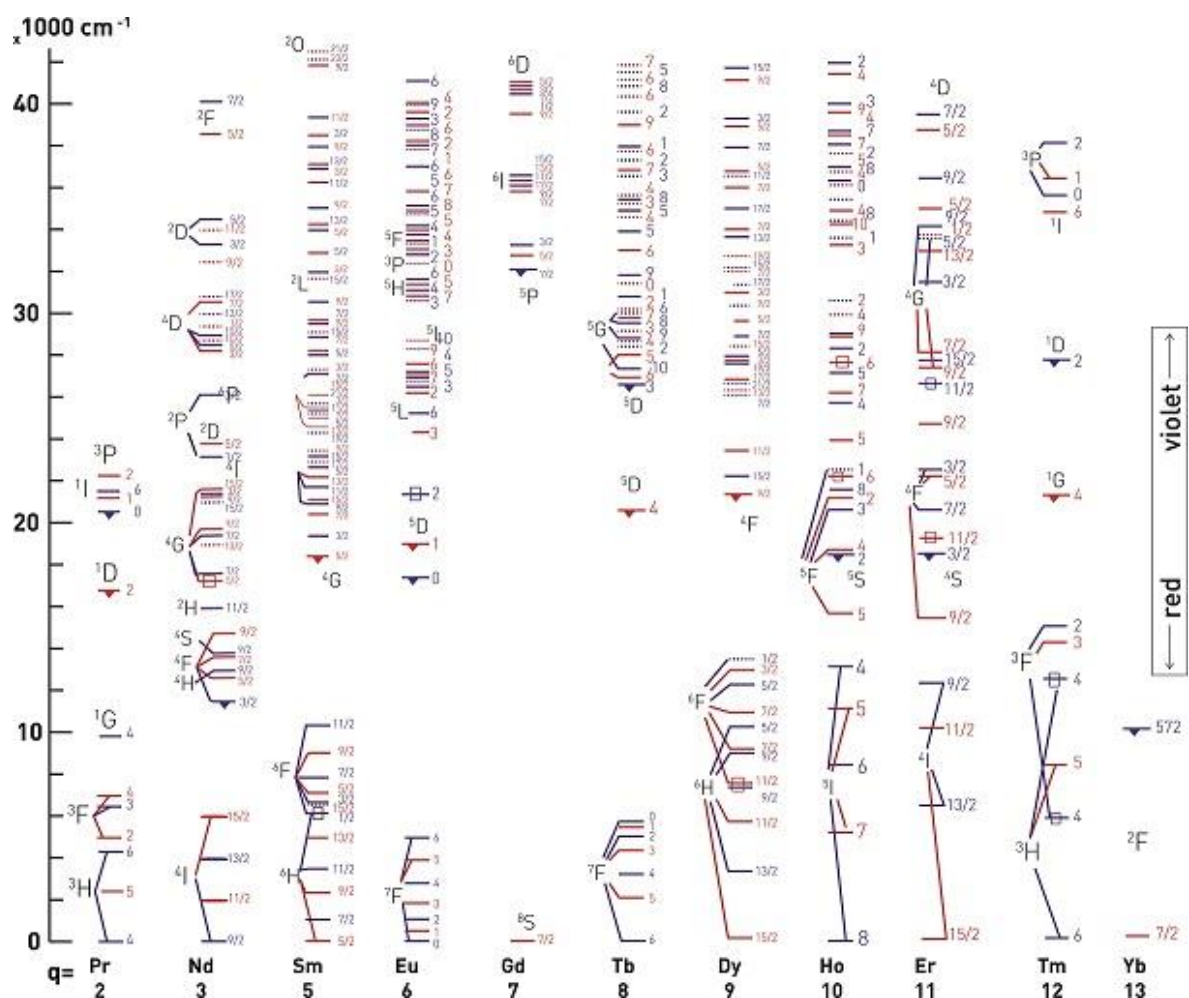


Figura 4. Esquema de niveles de energía de elementos trivalentes de tierras raras. Retomado de (Gaft, Reisfeld and Panczer, 2015).

5.1.4 Activadores o centros luminiscentes

Los activadores de la luminiscencia son aquellos iones metálicos que se incorporan a un material generalmente en cantidades pequeñas, durante el crecimiento de los cristales o en el proceso de síntesis del material. Los materiales pueden contener impurezas, las cuales pueden estar presentes como: un ión diferente a la red (activador) Figura 5A, que absorbe la energía de excitación y emite luz; iones distintos a la red (sensibilizador y activador) Figura 5B, donde existe transferencia de energía entre ellos y posteriormente la emisión de luz; un ión de la misma red (huésped), es el que transfiere energía a una impureza (activador) y éste último emite fotones, ver Figura 5

En los materiales luminiscentes el estado fundamental de los activadores, no debe ser perturbado por vibraciones en la red o matriz que alberga a las impurezas. Los cationes deben de considerarse ópticamente inactivos, es decir, no tiene espines sin aparear, los valores de sus estados de energía deben ser $S=0$, $L=0$ y $J=0$ (1S_0), es decir, su configuración electrónica debe ser muy parecida a la de los gases inertes. Muchos de los

iones pertenecientes a los metales en sus estados de transición tienen espines apareados, diferencia reducida entre los niveles de energía y por ello actúan como extintores de luminiscencia, por ejemplo, en el Mn, Cr, Fe, Co, etc. Estos cationes tienen espines no apareados y lo que hacen es absorber la energía que incide, la disipan hacia la red y crean vibraciones en la misma. Por ello, es que debe evitarse el uso de metales de transición y cuidar la pureza de los materiales en un principio, ya que si el potencial de energía de excitación, se cruza con el potencial en su estado fundamental, se pierde toda la energía de excitación hacia la red y las transiciones se vuelven no radiativas. Entonces, un caso ideal sería que la matriz no influyera en absoluto, el estado fundamental y el excitado se encuentren el uno al otro y los electrones excitados regresen a su estado basal demostrando una alta eficiencia luminiscente, es decir, emisiones muy fuertes (Lakshmanan, 2008; Chen, Pagonis y Lawless, 2010).

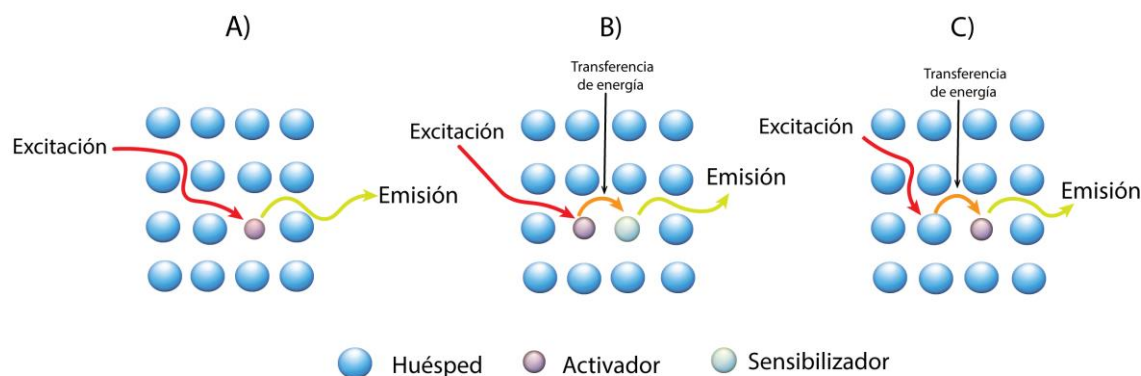


Figura 5. Representación del proceso de luminiscencia. A) Un activador en una red cristalina huésped. B) Activador y sensibilizador en una red cristalina huésped. C) Red cristalina huésped actúa como sensibilizador y transfiere la energía al activador. Retomado y redibujado de (Peláez Rodríguez, 2012).

5.2 Películas cerámicas y sus aplicaciones.

Los recubrimientos y películas se ocupan en un sin número de aplicaciones ópticas y electrónicas para diversos dispositivos, protección de temperaturas elevadas, para endurecer metales de herramientas de corte, etc. (Belik, et al., 2005; Černigoj, et al., 2006a). Dichas aplicaciones, requieren que éstos recubrimientos tengan características especiales que van asociadas con materiales inorgánicos, no metálicos y cerámicos.

Los cerámicos son materiales con enlaces primordialmente de tipo iónico-covalente y en menor medida enlaces metálicos, por lo que su banda de valencia, está completamente llena y separada de la banda prohibida (BP) y de la banda de conducción (BC); ésta última, se encuentra completamente vacía, lo que causa que sean aislantes eléctricos y transparentes. Éstos materiales, son idóneos para introducir impurezas a sus estructuras, sus propiedades electrónicas y ópticas, les permiten adaptarse como semiconductores, como materiales opto-electrónicos en moduladores, guías de ondas y detectores. Además

de usarse en ferroelectricidad, ferromagnetismo, piezoelectricidad y piroelectricidad; también, ayudan a obtener suficiente dureza, resistencia a la corrosión y oxidación, a temperaturas elevadas.

En el caso de las películas delgadas, su uso se ha incrementado, gracias a que se desea reducir las escalas en la fabricación en la microelectrónica y eso deriva en que incremente la complejidad de producir nuevos dispositivos. De la misma forma, se desean crear aislantes o circuitos integrados, conductores o sellos herméticos de menos de una micra, así como, líneas de transmisión, moduladores, detectores para tecnología de óptica integrada.

Gracias a la investigación creciente en tecnología de películas cerámicas se han visto afectadas muchas líneas de investigación en forma positiva, pues han impulsado nuevas formas de síntesis y caracterización de las mismas. Se ha desarrollado nueva tecnología al vacío, formas de producción, procesamiento, herramientas de corte, etc.

5.2.1 Recubrimientos, películas delgadas y gruesas.

Las películas pueden clasificarse de acuerdo a sus espesores: películas delgadas (*thin films*), gruesas (*thick films*) y recubrimientos (*coatings*).

El término “*thick film*”, se utiliza para describir a capas o recubrimientos que se obtienen mediante técnicas específicas (spin coating, dip-coating, tape-casting, spraying, etc.), donde su espesor se encuentra entre 10—25 μm y generalmente engloban también a los *coatings* en éstas películas (Carter y Norton, 2007). El término “delgado” (*thin*), indica una capa cuyo *espesor* (perpendicular al sustrato), es del mismo orden de magnitud, que la longitud de onda de interés y *alcance* (paralelo al sustrato), es de un número muy grande de longitudes de onda. Las películas delgadas tienen generalmente un espesor menor a los 500 nm, aunque algunos autores las describen como espesores de $8 \times 10^{-8}\text{m}$ (800 Å) en el visible y veinte veces mayor en el infrarrojo (Ring, 1996; Carter y Norton, 2007). Las películas delgadas son depositadas mediante una solución o una pasta que es secada y en muchas ocasiones sinterizada para producir un recubrimiento. Sin embargo, más allá de sus espesores, la forma en que se dividen, se relaciona más con la forma en que son obtenidas, ya que las películas delgadas suelen sintetizarse mediante técnicas de vacío como *sputtering* (pulverización catódica) o MBE (*molecular beam epitaxy*, crecimiento epitaxial por haces moleculares).

Las películas delgadas que son utilizadas para aplicaciones ópticas, controlan la manera en que la luz es reflejada, transmitida o absorbida como función de la longitud de onda. Pueden ser agrupadas en dos grupos según su aplicación. La primera, la luz viaja paralela al plano del sustrato con las películas actuando como guías de ondas (óptica integrada),

donde las señales de luz pueden ser reemplazadas por señales eléctricas en aplicaciones como comunicaciones y en computadoras. En la segunda, la luz viaja perpendicular al plano de la película para el uso de recubrimientos antireflejantes, filtros de alta capacidad, espejos de alta eficiencia, divisores de haz, etc. Ésta última clasificación es de nuestro interés ya que en ella se contemplan las películas luminiscentes.

5.2.2 Aplicaciones de películas cerámicas.

El desarrollo de películas cerámicas y recubrimientos es cada vez más vasto. Los polímeros se ocupan como recubrimientos de alta calidad y como barreras difusoras, sin embargo su uso debe ser en bajas temperaturas y esto es lo que los limita para otras necesidades. En el campo de la electrónica y la óptica donde se necesitan películas delgadas con dimensiones pequeñas. La necesidad de desarrollar nuevos sensores para procesos industriales y aplicaciones médicas abre la posibilidad de desarrollar diversas películas para procesos especiales. Algunos de los campos que más se han desarrollado en cuanto a películas cerámicas son: películas de diamantes, utilización del método Sol-gel para hacer películas delgadas, recubrimientos para herramientas de corte, semiconductores y circuitos integrados, etc.

En el caso del desarrollo de síntesis de diamantes mediante un proceso donde se combinaba alta presión y temperatura, el resultado eran granos que son útiles para cortar, moler o pulir. Sin embargo, estos no funcionaban para crear películas o eran destruidos debido a altas presiones y temperaturas de trabajo. No fue hasta 1958 que se pudieron producir películas de diamantes a temperaturas relativamente bajas. Más adelante Rusia, Japón y Estados Unidos (General Electric, 1995), comenzaron con procesos de crecimiento de películas de diamante sobre sustratos a partir de una fase en vapor a 800-1000°C en atmósferas con hidrógeno. Este tipo de recubrimientos, se usan como recubrimientos a herramientas, recubrimientos abrasivos, disipadores de calor para dispositivos electrónicos, microondas de alto poder, dispositivos de radio frecuencia, sensores para ambientes hostiles y optoelectrónica, gracias a las propiedades de dureza, bajo coeficiente de fricción, buena conductividad térmica, resistencia a radiación, aislante eléctrico, etc.(Linco, 1990).

La metodología Sol-gel o solución-gelación (el cual se explicará ampliamente en el capítulo 5.4.1 Síntesis Sol-Gel.) es, a grandes rasgos, un proceso donde existe una reacción de estado líquido de los precursores para formar una red cerámica porosa sin ser calentada. En los casos más comunes la reacción involucra un alcóxido metálico con agua, para formar un óxido. Las películas cerámicas que son hechas por medio de ésta metodología, se desarrollan aplicando el sol o el gel a un sustrato antes de que el Sol-gel tenga una viscosidad muy alta. Debido a que diversas reacciones suceden en paralelo a la

preparación, las variaciones en propiedades y microestructura son posibles cambiando las variables de proceso (Wachtman y Haber, 1993). Las aplicaciones de los recubrimientos Sol-gel, compiten con aquellos procesos ya existentes y poco a poco se amplía su investigación como en las películas para vidrios de ventanas, recubrimientos para monitores de computadores y terminales, recubrimientos para celdas solares o discos ópticos, óxidos de indio y estaño para paneles electroluminiscentes, películas orientadas y birefractivas, recubrimientos acromáticos, filtros con efectos de color, recubrimientos de plástico para mejorar las propiedades de superficie como la resistencia a la abrasión, multicapas de películas para vidrio de arte, materiales magneto-ópticos de Itria y granate como guías ópticas, etc.

El uso de recubrimientos cerámicos en herramientas de corte como el de carburo de titanio y de tungsteno, las cuales fueron introducidas desde 1969, fue crucial para desarrollar el desempeño de las herramientas, lo que dio como resultado, un incremento a la productividad en el maquinado, velocidades y profundidades de corte. Alta dureza y buena estabilidad química en temperaturas elevadas, buena adhesión al sustrato y buena tenacidad son propiedades importantes en las películas como TiN/TiC/TiCN/TiN, TiN/TiC/Al₂O₃, TiN/Al₂O₃/TiN, y TiN/TiCO/Al₂O₃ que son los más utilizados.

En cuanto a las técnicas para crecimiento de películas delgadas, que se emplean como semiconductores; recientemente, es una de las áreas más estudiadas a escala nanométrica y como dispositivos electrónicos superveloces. Además de la electrónica y nuevos dispositivos tecnológicos como nanolitografía, los materiales conductores y dieléctricos más comunes, que se depositan como películas son: óxidos (dióxido de silicio, plasma de silicio), silicatos (vidrios de fosfosilicato y borosilicato), nitruros (plasma de silicio), oxinitruros (plasma de silicio, *spin-on-glass*), etc.

5.3 Desarrollo de nuevas matrices para materiales luminiscentes.

Con la finalidad de desarrollar nuevos fósforos, con diversas aplicaciones que ya se han argumentado en la sección anterior, se logran entender varios puntos importantes: es necesario, mejorar el diseño de una matriz que albergue iones de tierras raras, que permitirá su incorporación de los cationes emisores de luz de manera adecuada, nuevos métodos de síntesis escalables a la industria, sencillos y que no necesiten grandes cantidades de energía para su realización.

Es por ello, que las investigaciones se han desarrollado alrededor de óxidos simples, como el La₂O₃ (Dey, Pandey y Rai, 2014), G₂O₃ (Ramírez, et al., 2009; Li, et al., 2013), V₂O₅ (González-Rivera, et al., 2014), a los cuales se les han agregado iones como el Eu³⁺ (emisión roja), Tb³⁺ (emisión verde), Sm³⁺ (emisión rojo-naranja), Tm³⁺ (emisión azul),

Ho^{3+} (emisión amarillo-verde), Er^{3+} (emisión verde), etc., para generar emisiones en una gama de colores diversos. Sin embargo, algunos destacan gracias a ciertas características, como el Y_2O_3 (óxido de itrio) que, debido a su buena estabilidad química, tiene una alta capacidad para incorporar iones de tierras raras, como el Sm, Eu ó Tb a bajo costo de generación (Wang, et al., 2005; Jung, Park y Yoon, 2007; Tu, et al., 2011), ó por ejemplo el Lu_2O_3 (óxido de lutecio) que cristaliza en una estructura cúbica, la cual ha demostrado ser fácilmente impurificada, debido a que el Lu^{3+} tiene un radio iónico similar a algunos cationes como el Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} y el Tm^{3+} , que evita deformaciones en la red y ayuda a la síntesis de óxidos luminiscentes transparentes (Jung, Park y Yoon, 2007; Daldosso, et al., 2007; Li, et al., 2012; Li, et al., 2012; Li y Pan, 2013; Li, et al., 2014).

Así las investigaciones antes citadas, coinciden al describir las características ideales de las matrices. La primera es, que sean sistemas cristalinos, ya que esto aumenta la intensidad de emisión (Jung, Park y Yoon, 2007) como demuestra Morales *et al.*, al obtener películas transparentes, cristalinas, lisas y sin grietas, de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en una orientación preferencial; se logra mejorar considerablemente la luminiscencia, estas características se lograron controlando el método de síntesis y concentración de agentes modificadores del sol en la metodología Sol-gel (Morales Ramírez, et al., 2014). Segunda, que el material tenga una buena estabilidad química y bajo costo; Tercera, que la matriz permita los procesos de combinación eficientes para que se logre a través de la excitación con radiación electromagnética (UV), la emisión de luz visible (Tu, et al., 2011); Cuarta, lograr una buena incorporación del catión para mejorar la emisión (Debnath, Nayak y Ghosh, 2007a).

5.3.1 Aplicaciones de películas luminiscentes.

Las películas luminiscentes representan un avance tecnológico, impulsado por diversas necesidades relacionadas con campos como la electrónica, la dosimetría ó el desarrollo de nuevos sistemas de iluminación. Es por ello, que tiene relevancia el suministro de materiales de éste tipo y por lo que toma importancia la investigación de la luminiscencia en sólidos inorgánicos.

La luminiscencia de sólidos inorgánicos, tiene dos mecanismos en que puede presentarse: de centros localizados o de semiconductores (sección 5.1 Luminiscencia. Y, es en la luminiscencia de semiconductores, donde se amplía la investigación de nuevos materiales, debido a las mejoras de dispositivos como los diodos emisores de luz (LEDs), cuya inclusión en nuevos dispositivos electrónicos, que requieren de recubrimientos, como accesorios de automóviles, monitores, pantallas, teléfonos móviles, etc.

Aunque se han realizado algunos estudios sobre películas luminiscentes orgánicas (Wei, et al., 2000; Buczko y Karbowiak, 2013; Furukawa, et al., 2014) la mayoría de las investigaciones se han centrado en el estudio de la emisión luminiscente en matrices

cerámicas, de acuerdo a Claus Feldmann et al. (2003), la luminiscencia en materiales inorgánicos es conocida desde el siglo X en China y Japón. Los primeros materiales fueron encontrados en la naturaleza; por ejemplo, los cristales de calcita. Posteriormente, Galileo Galilei fue atraído por las propiedades de emisión de luz amarilla y naranja del mineral de barita; así mismo en 1671, Kirchner logró intensificar la emisión de éste último, encontrando que el origen de la emisión es BaS y no BaSO₄. En el siglo XIX, se desarrollaron tubos como el de Geissler – Braun y Röntgen, que generan luz, por medio de una corriente eléctrica y descarga de gases o rayos de electrones que excitaban los materiales luminiscentes. El estudio de matrices inorgánicas, fue aplicado en dispositivos cuya característica principal era contener un solo compuesto, que se caracterizaba con no tener emisiones puras, caso contrario con el CaWO₄ que se usaba en pantallas intensificadoras de Rayos X en tubos de Braun de rayos catódicos, por su eficiencia en emisión de luz azul. Al incorporar tierras raras, el resultado fue tener mejor eficiencia de emisión y obtención de colores más puros en el visible. Uno de los progresos, utilizando fósforos como películas, es en acrecentar el contraste en las pantallas de televisión, para evitar reflejos de luz mediante una película que no emite con la luz visible, sino que absorbe toda la luz de día excepto en el rango de emisión del fósforo, por ejemplo α -Fe₂O₃ como pigmento rojo y Y₂O₂S:Eu³⁺ como emisión roja.

Con respecto a las aplicaciones optoelectrónicas, la disposición en forma de películas permitiría por ejemplo la fabricación de dispositivos completamente transparentes (Klausch, et al., 2012). En este sentido, el índice de refracción, la orientación cristalográfica del depósito, tamaños de partícula reducidos, dispersión adecuada del cerámico en la película, son factores que influyen en las propiedades luminiscentes como lo plantean (Che, Meng y Guo, 2007; Rivera, et al., 2014; Fu, et al., 2014; Sun, et al., 2015; Chen, et al., 2016; Yousif, et al., 2016; Wako, Dejene y Swart, 2016). En este sentido las matrices utilizadas en la síntesis de películas son: ZnO (Che, Meng y Guo, 2007; Liu y Li, 2008; Ali Fatima, Devadason y Mahalingam, 2014; Lu, et al., 2014; Ahmed, et al., 2015; Gil-Rostra, et al., 2016), SnO₂ (Gu, et al., 2004), ZrO₂ (Leroy, et al., 2013), Y₂O₃ (Ekambaram y Patil, 1995; Wang, et al., 2005; Jung, Park y Yoon, 2007; Debnath, Nayak y Ghosh, 2007b; Ramírez, et al., 2009; Tu, et al., 2011; Rivera, et al., 2014; Armstrong, et al., 2014; Wang, Tie y Wan, 2015; Medina Velazquez, et al., 2015; Kumar, et al., 2016; Yousif, et al., 2016), TiO₂ (Černigoj, et al., 2006b; Borlaf, et al., 2014), CeO₂ (Fu, et al., 2014), Al₂O₃ (Lu, et al., 2014), AlN (Sun, et al., 2015), CaF₂ (Liu, et al., 2016), HfO₂ (Martínez-Merlín, et al., 2016), YVO₄ (Zhang, et al., 2006; Han, et al., 2006; Kuisheng, et al., 2006; Chen, et al., 2010; Xia, et al., 2010a; Ryba-Romanowski, et al., 2011; Takeshita, et al., 2011a; Saltarelli, et al., 2012; Klausch, et al., 2012; Yang, et al., 2013; Shao, et al., 2013; Golyeva, et al., 2015; Wang, Tie y Wan, 2015), BaTiO₃ (Nagao, et al., 2012) y los métodos de síntesis: Sol-gel (Che, Meng y Guo, 2007; Liu y Li, 2008; Zhang, et al., 2015), preparación química húmeda (Klausch, et al., 2012), depósito por pulso de laser (Lu, et al., 2014; Wako, Dejene y Swart, 2016; Chen, et al., 2016), evaporación por haz de electrones (Rivera, et al., 2014; Armstrong, et al., 2014), evaporación inducida por método de autoensamble (EISA)

(Borlaf, et al., 2014), deposición química (Fu, et al., 2014; Xie, et al., 2016), sputtering (Ahmed, et al., 2015; Sun, et al., 2015; Gil-Rostra, et al., 2016), y rocío pirolítico (Wang, et al., 2005; Peláez Rodríguez, 2012; Jayaramaiah, Lakshminarasappa y Nagabhushana, 2015; Padilla-Rosales, et al., 2015; Martínez-Merlín, et al., 2016).

El desarrollo de películas luminiscentes por medio del método Sol-gel sigue incrementándose. Por mencionar algunos autores, P. Che et al. 2007, sintetizó películas de ZnO: Eu bajo tratamiento térmico y en vacío, para obtener un crecimiento ordenado y de mejor orientación de las películas. Estas, presentan una simetría de tipo wurtzita con una alta orientación hacia el eje C; cabe mencionar, que la orientación y crecimiento de estas películas depende en gran medida de la atmósfera de tratamiento, mientras que el grado de orientación en el eje C incrementa con la disminución de oxígeno en la atmósfera. Además de que se demostró que existe transferencia de carga desde la matriz hacia el ión Eu^{3+} , lo cual incrementa la emisión en color rojo de las mismas. Por otro lado, Zhifu, Liu et al. 2008, sintetizó de igual forma, películas luminiscentes de ZnO:(La, Eu) Cl con emisión roja intensa por medio del método Sol-gel, encontrando una orientación (100) después de un tratamiento térmico a 600°C y en presencia de oxígeno y cuyos resultados demuestran que el Eu^{3+} puede incorporarse a la matriz LaOCl y la existencia de transferencia de carga (TC) entre ellos. Lo cual demuestra la efectividad del método sol gel para la síntesis de películas luminiscentes.

5.3.2 Ortovanadatos como nuevas matrices para materiales luminiscentes.

Aunque se usan fósforos como los antes mencionados, poco a poco se han hecho más complejas las matrices, con la finalidad de optimizar la adecuada incorporación de un tipo de ión o bien de varios tipos de iones (fósforos multifase). Por ejemplo, el YVO_4 (vanadato de itria) ha sido estudiado con varios dopantes como Eu, Bi (Xia, et al., 2010b; Takeshita, et al., 2011a; Saltarelli, et al., 2012; Kang, et al., 2014; Wang, Tie y Wan, 2015) ó Dy (Han, et al., 2006); Saltarelli *et al.* (2012), llevaron a cabo la preparación de polvos sólidos, obtenidos por una reacción entre cloruro de Itrio III y alcóxidos de vanadio dopados con el cloruro de europio III, por medio del método Sol-gel demostraron, que se conseguía la emisión roja característica del Eu^{3+} y que además, se obtenían menores temperaturas, en comparación con otras matrices; Wang *et al.* (2015), comprobaron la capacidad de ayudar a que los cationes de Bi y Eu se incorporen a la estructura YVO_4 y emitan en la gama de azul (418 nm) y verde (540 nm), respectivamente; además de atribuir la emisión de naranja-rojo (595,620 nm) al europio cuando se integra al vanadato de itria, así mismo, cuando se modifica la proporción molar de éste último, se puede llegar a la emisión blanca combinando azul, verde, naranja-rojo, bajo excitación de 360-370 nm.

En el caso del estudio de la matriz de LuVO_4 con la finalidad de incorporarle iones de tierras raras para su aplicación en emisión de luz blanca, es aún limitado, escasas investigaciones se centran en el estudio de cómo se afectan mutuamente, iones y matriz, sin embargo se sabe que, el LuVO_4 , al igual que el YVO_4 , es un ortovanadato del tipo

zirconio. La estructura cristalina del YVO_4 es una serie de cadenas en las cuales las aristas de los tetraedros de VO_4 se alternan con moléculas de YO_8 , bisdisfenoides. Estas cadenas son paralelas al eje c, mientras que los bisdisfenoides se acomodan en forma de zig-zag a lo largo del eje a. Además, el tetrágono VO_4 se encuentra deformado, debido a que los lados que comparte con las moléculas bisdisfenoidales son más cortos. Esta estructura provoca una mayor transferencia de energía desde los centros de Y al vanadato y desde ahí a los centros luminiscentes (Ryba-Romanowski, et al., 2011), véase Figura 6. En este trabajo, se pretende evaluar la hipótesis de un comportamiento similar, para el caso de la matriz de LuVO_4 , cuyo estudio es importante, debido a que el elemento Lutecio, presenta características especiales que lo hace un buen candidato en los procesos de luminiscencia.

Los estudios de la matriz LuVO_4 no son escasos, sin embargo, siguen surgiendo nuevos activadores o sensibilizadores, de los cuales se desean saber las condiciones donde se obtienen las mejores emisiones de los fósforos, generalmente en forma de polvos y no de películas como se llevó a cabo a lo largo de la presente investigación. En el caso del trabajo de (Yan y Su, 2007), estudió la matriz de LuVO_4 utilizando diferentes tierras raras como activadores de luminiscencia Sm(rojo-naranja), Eu (rojo), Dy(amarillo-verde) y Er(verde), mediante el proceso de coprecipitación química in-situ, para obtener polvos que al excitarse emitan en diversos colores como el rojo y naranja, característicos del europio y el samario. Además, se explica que en el caso de la matriz impurificada con Eu^{3+} , se logra una transición altamente sensible ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) y la absorción de fotones UV por los grupos VO_4^{3-} dentro de la matriz, es seguida de una transferencia no radiativa hacia los iones de europio, finalizando con el regreso de los mismos a su estado fundamental en una transición radiativa. Otros autores que han trabajado con la misma matriz y los mismos iones dopantes son Zhang, et al., 2011 y Li, Liu y Jiang, 2015. En el caso de Zhang et al. (2011), sintetizaron a gran escala nanoeritrocitos vía hidrotermal, los cuales mostraron diversas coloraciones al ser expuestos a excitación UV ó radiación ionizante de baja energía, lo que le da múltiples ventajas al sintetizar de ésta manera, como: se lleva a cabo a menor temperatura, se obtiene un mejor control de las estructuras y proceso de cristalización, metodología simple y escalable. Otro aspecto importante, es que utilizó citrato de sodio (Na_3Cit), ácido etilen diamino tetraacético (EDTA) y 1,2 etilendiamina (EDA) como agentes acomplejantes, para conocer la influencia en la morfología. Por su parte, Li et al. (2015), sintetizaron por medio de la técnica de sacrificio por temple, esferas porosas que mostraron buena compatibilidad biológica y capacidad de absorción en diferentes soluciones buffer; finalmente, comprobaron que la emisión de Eu^{3+} depende con la cantidad liberada de moléculas de lisozima (LYZ) que proviene del huevo de gallinas.

En el caso de Krumpel, et al. (2009), estudió además del vanadato de lutecio, los vanadatos de gadolinio y lantano, impurificados con Pr^{3+} y Tb^{3+} . En su trabajo, refiere las

posiciones de los niveles de energía, relativos a las bandas de valencia y de conducción de la matriz y de los iones dopantes de tierras raras. En el caso del vanadato de gadolinio y lutecio, la banda de excitación a 320 nm (3.87 eV), en ambos casos, es considerada como la transición que define la banda prohibida, de los grupos VO_4^{3-} y es 0.5 eV mayor en energía en el caso del $LaVO_4$ que en $GdVO_4$ y $LuVO_4$. Así mismo, las estructuras cristalinas difieren en los tres tipos de matrices, aunque en todos los casos los iones de vanadio se coordinan en cuatro átomos de oxígeno con distancias interatómicas similares entre V^{5+} y O^{2-} . A su vez, Xu, et al. (2011), obtuvo diversas morfologías en polvos de vanadatos de lantano y lutecio vía hidrotermal, variando las cantidades del citrato (Cit^{3-}), el cual sirve también como estabilizador y para controlar el alineamiento de los cristales. Además, describe los posibles mecanismos de transferencia de energía. En el caso de la matriz de vanadato de lutecio y europio, existe transferencia de los oxígenos unidos al átomo central de vanadio de los grupos VO_4^{3-} al Eu^{3+} de forma eficiente, como lo señala Krumpel et al. (2009).

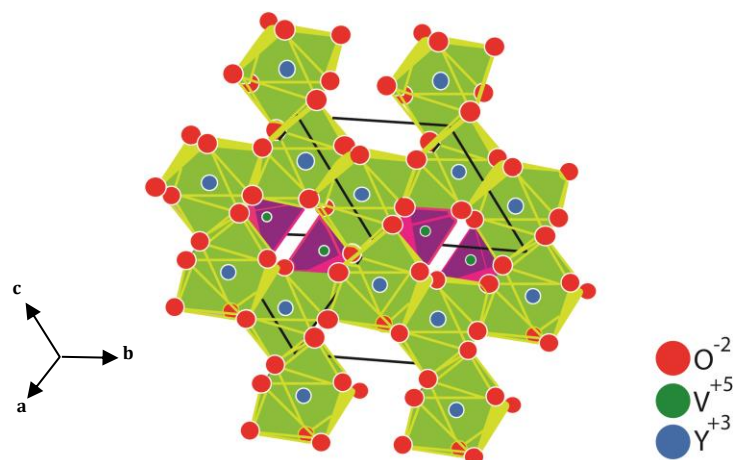


Figura 6. Estructura del YVO_4 y $LuVO_4$ (Ryba-Romanowski, et al., 2011)

5.3.3 Aplicaciones del Europio como centro luminiscente y Bismuto como sensibilizador.

Como ya se ha mencionado, los fósforos son materiales inorgánicos que emiten luz después de ser excitados por diversas fuentes de energía como son los fotones, electrones, etc. Además, estos materiales tienen múltiples aplicaciones en detectores, lámparas fluorescentes, pantallas, etc. También se ha mencionado que un material luminiscente está compuesto por una matriz que se impurifica con iones, los cuales activan la luminiscencia de éstos “huéspedes” y que en muchos casos son tierras raras las que se utilizan como impurezas.

En el caso de aquellas matrices que han sido utilizadas para impurificarse con diversas tierras raras, son los ortovanadatos, que ya se ilustraron en la sección anterior y que

debido a su estructura cristalina, ha logrado colocarse como una de las mejores opciones para obtener transiciones hipersensibles, que derivan en la obtención de mejores espectros de emisión. Y, es la del vanadato de Itria (YVO_4), la que se ha estado estudiando ampliamente con diversas tierras raras (Zhang, et al., 2006; Han, et al., 2006; Kuisheng, et al., 2006; Park, Jung y Yoon, 2007; Takeshita, Isobe y Niikura, 2008; Takeshita, et al., 2009; Chen, et al., 2010; Sun, et al., 2010; Xia, et al., 2010a; Ryba-Romanowski, et al., 2011; Takeshita, et al., 2011a; Saltarelli, et al., 2012; Kang, et al., 2012; Klausch, et al., 2012; Hara, et al., 2013; Yang, et al., 2013; Shao, et al., 2013; Golyeva, et al., 2015; Wang, Tie y Wan, 2015).

En el caso de W.J. Park et al. (2007). Utilizó al Europio y al Bismuto para estudiar el efecto de la variación de las concentraciones de ambos en un fósforo en forma de polvos obtenido por medio de reacción de estado sólido, mientras que en sus trabajos, (Park, Jung y Yoon, 2007; Park, et al., 2008) , se dieron a la tarea de trabajar con diferentes matrices como: YVO_4 , LaVO_4 y GdVO_4 . Sus estudios revelaron que en primera instancia, el parámetro de red se incrementó ya que el diámetro de la Y^{3+} resulta ser menor a su tamaño reportado (0.088nm) y ligeramente menor también que el del Eu^{3+} (0.109nm) y el Bi^{3+} (0.196nm), lo cual se lo atribuye a su proceso de síntesis. Segundo, el Bi^{3+} actúa como sensibilizador y su efecto en la emisión del ion de Eu^{3+} varía de acuerdo a la concentración del Bi^{3+} . Tercero, cuando se incrementan las concentraciones de Bi^{3+} se forman agregados, los cuales actúan como trampas y disipan la energía absorbida de forma no radiativa en lugar de transferir al ion de Eu^{3+} , por lo que deducen que la transferencia de energía no sólo depende de la concentración del Bi^{3+} como sensibilizador, sino también de la concentración del Eu^{3+} como ion activador.

En el caso de Takeshita, S. et al. (2008), utilizó también al YVO_4 como matriz del Eu^{3+} y el Bi^{3+} , sin embargo, él optó por modificar el método de síntesis. Utilizando síntesis química húmeda asistida por citrato a 60°C , de la cual obtiene nanorods, los cuales incrementan su emisión al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Además de que, al incorporar el Bi^{3+} a la matriz, la intensidad de excitación corresponde a la disminución de la transferencia de carga de $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$ como resultado de la migración entre los iones de Bi^{3+} (Takeshita, Isobe y Niikura, 2008; Takeshita, et al., 2009; Takeshita, et al., 2011b).

Para aplicaciones de óptica, láseres de estado sólido, fibras amplificadoras y fósforos, tenemos como ejemplo el trabajo de Hong, J.H., (2007), quien utilizó vidrios de silica por medio de Sol-gel, dopados con Eu^{3+} y Bi^{3+} , usando como co-dopantes a la Y^{3+} y al La^{3+} y cuyo objetivo fue estudiar la efectividad de la sensibilización del Bi^{3+} al Eu^{3+} , cambiando las cantidades del Bi^{3+} y el Y^{3+} , lo que demostró que mejoran drásticamente a la misma. Los espectros representativos de los vidrios que contienen Eu^{3+} son similares a aquellos que contienen solo Bi^{3+} , excepto por las bandas características de la excitación y emisión en

rojo. Así mismo, se lograron identificar las bandas correspondientes a la transición de Bi^{3+} (300nm, $^1S_0 - ^1P_1$) y a la de emisión a 450 nm con transición $^3P_1 - ^1S_0$. Como punto a destacar, comprobaron que manejando diferentes concentraciones de Bi^{3+} se sensibiliza más la emisión del Eu^{3+} , sin embargo, por debajo del 1% molar, la intensidad de excitación se incrementa con el aumento gradual del mismo, pero por encima de ese valor, la intensidad se ve disminuida debido a que se alcanza la concentración de quenching de iones de Bismuto. Nuevamente se comprobó que la eficiencia de la transferencia de energía, no sólo depende de la probabilidad de transferencia del sensibilizador al activador, sino también entre sensibilizadores. Es decir, la eficiencia de la energía de transferencia se incrementa cuando la distancia entre sensibilizador y activador disminuye. Finalmente, se comprobó también que utilizando las concentraciones adecuadas, se logra la mejor eficiencia de sensibilización y emisión (Hong, et al., 2007).

Otros estudios se han centrado también en el mejoramiento de morfologías al usar diversos tipos de surfactantes, por ejemplo, Zhou, X. (2013), quien usando sulfato de sodio dodecil benzeno aniónico (SDBS), surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y un surfactante no iónico monoestearato de glicerilo (monostearina) obtuvo polvos $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: Bi, Eu^{3+} , los cuales tuvieron diferencias en la morfología notables. En el caso del surfactante no iónico el cual no fue ionizable en agua, tuvo buena estabilidad y presentó la mejor morfología que aquellos preparados con los otros surfactantes. Así mismo, se encontraron en los espectros de excitación bandas adscritas a la transferencia de carga proveniente del oxígeno al átomo de vanadio central en el grupo VO_4^{-3} , lo que sugiere que la emisión del centro recibe la transferencia de energía de VO_4^{-3} (Zhou y Wang, 2013).

Como se ha expuesto, se han estudiado muchas matrices, con la intención de desarrollar nuevos materiales luminiscentes. Si bien, los ortovanadatos han mostrado que permiten incorporación de iones dopantes de una manera excepcional, las matrices simples como el LuO_3 han sido las promotoras de que se amplíen las diversas formas de integración de tierras raras, para lograr mejoras en la emisión. Morales Ramírez, et al. (2013), trabajó con la matriz de óxido de lutecio co-dopada con europio y bismuto, obteniendo polvos por método Sol-gel. También, obtuvo una estructura cúbica y se logró comprobar que la emisión en rojo a 611 nm, se mejoraba gracias a la adición del Bi^{3+} (1.0 % at.) incrementando al menos cuatro veces más su emisión respecto a aquellas muestras monodopadas con europio. Finalmente el bismuto tomó parte como sensibilizador y se comprobó su eficiencia de transferencia de energía (Ramírez, et al., 2009). En otro trabajo, Morales Ramírez, et al. (2014), obtuvo películas de alta emisión roja por medio del método Sol-gel y la técnica de inmersión, además de incrementar su grosor y mejorar su orientación por medio de la incorporación de ácido plurónico F127 en la formación del sol. Así mismo, se logró que las películas mostrasen alta transparencia y con una temperatura

de cristalización de 873 K en orientaciones $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, lo cual reafirma el hecho de que la temperatura, es un factor importante para encontrar mejor cristalinidad y en consecuencia mejorar la emisión.

5.4 Síntesis de materiales luminiscentes.

La metodología por medio de la cual se obtendrán las películas de fósforos, es importante en el sentido de que, variando las concentraciones de los precursores que componen la matriz, como de los iones dopantes, que se agregarán a la misma, se puede analizar el desempeño de las propiedades luminiscentes. Como consecuencia, se han llevado a cabo múltiples trabajos de investigación para la obtención de películas y polvos de fósforos luminiscentes por medio de diferentes tipos de síntesis, como: rocío pirolítico, solvothermal, coprecipitación, precipitación homogénea, combustión en estado sólido y en alta temperatura, Sol-gel, por mencionar algunas (Wang, et al., 2005; Belik, et al., 2005; Han, et al., 2006; Jung, Park y Yoon, 2007; Daldosso, et al., 2007; Tu, et al., 2011; Li, et al., 2012; Li, et al., 2012; Li y Pan, 2013; Li, et al., 2014; Wang, Tie y Wan, 2015). Cada uno de ellos presenta ventajas y desventajas en su utilización. El objetivo de este trabajo es, desarrollar un método sencillo y que tenga factibilidad de llevarse a la industria. Por lo anterior, se pretende realizar el depósito de películas con el método Sol-gel, por la facilidad para aplicarlas en diferentes sustratos y por la alta transparencia y bajo espesor, que se pueden lograr.

5.4.1 Síntesis Sol-Gel.

El interés en el proceso Sol-gel para la síntesis de materiales inorgánicos-cerámicos, comenzó a mediados del siglo XIX, según Hensch y West, 1990, con el estudio de geles de sílice elaborados por Ebelman y Graham. Estos investigadores observaron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, bajo condiciones ácidas producían geles de SiO_2 . Stober *et al.*, encontraron que al usar amoníaco como catalizador en la hidrólisis del TEOS era posible controlar tanto la morfología (esférica) y el tamaño de las partículas de sílice, donde el tamaño final de las partículas de ésta, eran esféricas y estuvieron en función de la concentración inicial de agua y amoníaco, el tipo de alcóxido de silicio y la temperatura de reacción (Hensch y West, 1990). S. Kistler, obtuvo aerogeles a través del método Sol-gel al remplazar el líquido de un gel por aire mediante un secado supercrítico en geles de sílice; lo cual despertó un gran interés práctico tecnológico, debido a que las propiedades de estos materiales son: transparencia, baja densidad y alta porosidad, lo que derivó en su utilización como sustratos catalíticos y filtros (Kistler, 1931).

El método Sol-gel ha sido empleado para sintetizar óxidos, así como no-óxidos. Bajo éste concepto, Matijevic *et al.*, produjeron una gran cantidad de polvos con tamaño de partícula y morfología controlada por ejemplo óxidos (TiO_2 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , BaTiO_3 , CeO_2),

hidróxidos (AlOOH , FeOOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$), carbonatos ($\text{Cd}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$), sulfuros (CdS , ZnS), metales (Fe (III) , Ni , Co), varias mezclas de fases o compósitos (ferritas de Ni , Co , Sr), sulfuros (Zn , CdS), (Pb , CdS) y partículas cubiertas (Fe_3O_4 con $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Cr}(\text{OH})_3$). Además, existe un gran interés por sintetizar materiales macroporosos y mesoporosos con tamaños de poro bien controlado.

Desde entonces, el método Sol-gel ha ganado interés para su empleo, en la preparación de materiales inorgánicos, ya que se obtiene homogeneidad, alta pureza, y temperaturas bajas de procesamiento en comparación con otros procesos de síntesis como la fundición y calcinación que al usar temperaturas altas se favorecen la aglomeración (Hench y West, 1990).

Las metodologías de Sol-gel actuales para formar cerámicos involucran la precipitación en una solución de partículas de óxidos metálicos. Como consecuencia, forma una suspensión coloidal: un *sol*. Después de ésta desestabilización del sol, viene el estado de agregación, donde se forma una red rígida: un *gel*. Un gel es un estado intermedio entre el sólido y el líquido.

Un sol, es un conjunto disperso de partículas coloidales en un líquido, donde un coloide es una partícula sólida con diámetro de 1-100 nm; bajo este contexto, se desprecia la fuerza gravitacional y las interacciones entre los coloides son fuerzas de Van del Waals (corto alcance) y cargas superficiales (Brinker y Scherer, 2013). Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas, cadenas poliméricas y con gran abundancia de grupos hidroxilo, que en promedio son mayores que un micrómetro.

Existen variantes en el proceso Sol-gel, las soluciones precursoras pueden provenir de diversos sistemas químicos, esto incluye a los metal-orgánicos, polímeros o soluciones iónicas y de ellas depende las características físicas del gel que se producirá como su estructura, la densidad de la distribución en la red formada por el gel (Ring, 1996). Las redes que se forman pueden describirse de tres formas:

1. La *Red de partículas* que tienen distribuciones con alta densidad y no uniforme por adición de partículas. La superficie química de las partículas controla sus propiedades de suspensión y agregación de la estructura. La estructura agregada es controlada también por la densidad de número de partículas en la solución, el efecto en la velocidad de agregación y la dimensión fractal del agregado resultante. Prácticamente cualquier sol de partícula fina puede ser desestabilizado para formar una red de partículas.
2. La *Red de agregados* dan distribuciones con baja densidad y distribuciones no uniformes formadas por agrupamiento de agregados. En éste caso, la solución es preparada bajo condiciones donde una fase sólida es precipitada en pequeñas

partículas. Durante ésta precipitación, las partículas se agregan simultáneamente. El resultado es la formación de una red rígida.

3. *Redes de polímeros* dan como resultado distribuciones bajas y uniformes formadas por retículas de polímeros. Los polímeros contienen el metal deseado en el cerámico sintetizado. En algunos casos la estructura del enlaces metal-oxígeno que crean un polímero inorgánico.

5.4.1.1 Etapas de síntesis Sol-Gel.

Las etapas principales del método Sol-gel son: hidrólisis del precursor, condensación, gelación, envejecimiento, secado, y densificación o sinterización, ver Figura 7 (Pierre, 1998).

Los precursores más utilizados en el proceso Sol-gel son alcóxidos hidrolizados en solución con alcoholes.

Los alcóxidos son formados por una serie de alcóxidos homolépticos $M(OR)_n$ donde $n=1-6$. Las moléculas orgánicas suelen ser donadores tipo π y estabilizar el estado de oxidación más alto del metal (Lee y Komarneni, 2005). La ruta de la síntesis de los alcóxidos está dictado por la electronegatividad del metal. La ruta más común de formación de los metal-alcóxidos (Ring, 1996), es

1. Reducciones de alcoholes por metales electropositivos,
2. Sustitución en metal haluros por metales electronegativos,
3. Reacciones catalíticas con cambios en $M-NR_2$ o $M-C$ enlaces con metales menos activos.

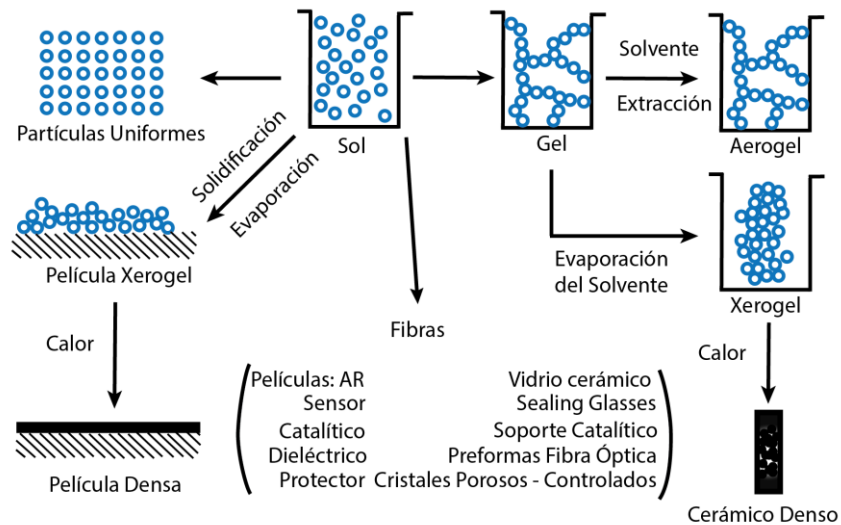


Figura 7. Esquema del tipo de productos obtenidos mediante el proceso Sol-gel. Retomado de (Brinker y Scherer, 2013).

5.4.1.1.1 Hidrólisis y condensación del precursor.

Los metales electronegativos usualmente forman alcóxidos inestables que tienden a polimerizar rápidamente a la forma $[-M(OR)_2-O-]_n$. Los alcóxidos pueden fácilmente solubilizarse en alcoholes. Los precursores en forma de alcóxidos deben mantenerse libres de agua para evitar la hidrólisis. La hidrólisis como ya se mencionó, es la primera etapa en la reacción de alcóxidos para formar redes de geles. Esta etapa es difícil debido a que las soluciones con alcóxidos fácilmente absorben agua de la atmósfera.

Las soluciones con redes poliméricas pueden formarse a partir de sistemas químicos acuosos. Los metales quelantes acuosos que contienen al menos un sistema adicional del grupo carboxilo como sitio de reacción, pueden experimentar poliesterificación con un alcohol polihidroxilado para formar una red (Tomas y Monrós, 2003). El mecanismo de polimerización y su rapidez son factores importantes, ya que de ello depende el peso molecular de los polímeros y la densidad de distribución de la microestructura formada.

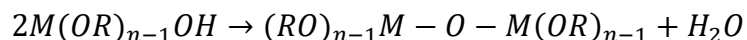
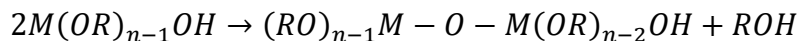
La siguiente etapa en el proceso de las películas cerámicas a partir de soluciones es el desarrollo de la estructura. En general, existen dos formas de crear una estructura: (1) la estructura del agregado primario o polímero y (2) la estructura que se desarrolla sobre la gelación. Ambas son controlables a través de solución química del precursor. Éste control es esencial para la microestructura del secado del gel.

Los sistemas de agregación, la estructura de agregados es controlable a través de la cantidad que se incorpora. Una rápida agregación, es obtenida por medio de soles con alta concentración de partículas y da como resultado dimensiones fractales grandes, debido a que ésta, es controlada por la incorporación de partículas en la estructuras (Ring, 1996).

Para sistemas de polimerización, la estructura polimérica depende de la polimerización y la cinética de la reacción de la retícula. Los alcóxidos metálicos son fácilmente hidrolizados. Una vez hidrolizados, polimerizan por el mecanismo de la policondensación. La hidrólisis y el mecanismo de policondensación pueden ser mostrados de la siguiente manera (Lee y Komarneni, 2005):



Y la policondensación como



Donde la R representa al grupo alquilo. Los alcóxidos son inmiscibles en agua, es necesario agregar los alcóxidos y agua en un solvente mutuo, como los alcoholes, para que las reacciones de hidrólisis se produzcan.

Las cantidades relativas en la reacción de hidrólisis y condensación dictan la estructura y las propiedades del gel de alcóxido. En soluciones ácidas, la hidrólisis se consigue por un mecanismo de desplazamiento biomolecular que sustituye a los iones hidronio (H^+) por un alquilo. Bajo estas condiciones la hidrólisis es comparada con la condensación de monómeros hidrolizados y promueve el desarrollo de moléculas más grandes y más lineales. En éste punto, la condensación es rápida relativa a la hidrólisis, promueve la precipitación de partículas coloidales en tres dimensiones.

Así mismo, para ajustar el pH, la velocidad de reacción puede variarse por la temperatura, concentración de agua y la elección de los alcóxidos de enlace. La interacción del alcohol como solvente también influencia las velocidades de reacción. Si el alcohol solvente es diferente que el del alcóxido de enlace, se modifica la transesterificación.

Otra forma importante de soluciones Sol-gel es el proceso Pechini (Rojas Cervantes, 2012). Los metales son acomplejados en una solución de ácido cítrico. Después, un tipo de polialcohol, etilen glicol es agregado y la solución es calentada de 150°C a 250°C, lo que causa una poliesterificación de los metales quelantes y da como resultado en un gel. Entonces, el gel es descompuesto termalmente para producir una mezcla de óxidos con cristales muy finos (20-50 nm), agrupados en agregados.

5.4.1.1.2 Gelación y envejecimiento.

La gelación es iniciada por (1) reacciones químicas entre moléculas precursoras, (2) cambios en soluciones químicas ó (3) evaporación del solvente. Independientemente del proceso, la solución de un precursor comienza con la formación de agregados, en unidades discretas en la solución (monómeros, oligómeros, polímeros ó partículas). Según Pauleau (2012), Brinker y Scherer describieron el proceso de la gelación como aquel en que los agregados crecen al punto en que se afectan unos a otros y se unen, para formar

una red continua. Aunque las reacciones no deben completarse, el punto en que un grupo de agregados aparece para abarcar la solución entera, se denomina como punto de gel.

Un modelo para la gelación viene de la teoría de filtración, donde grupos moleculares son representados por puntos en una red y los enlaces son formados al azar con probabilidad P entre el vecino más cercano de los sitios de la red (Binder y Kob, 2011). Eventualmente esto permite la formación de grupos aleatorios que abarcan la red. El umbral de la filtración es análogo al comienzo de la gelación. En la gelación las reacciones no deben ser completadas. La continuidad de las reacciones, se refieren a un envejecimiento que usualmente refuerza la red. La transición de Sol-gel en alcóxidos no es reversible, como usualmente es con geles particulados. En seguida de la formación de red, muchas de las características de la estructura son alcanzadas pero muchas tendrán que ser modificadas durante la deposición de películas o de fibras, secado y descomposición térmica. Los geles pueden ser usados en formación de películas, fibras cerámicas (spinning ceramic fibers), atomizado en gotas que son descompuestas térmicamente en polvos o secados en grandes monolitos.

5.4.1.1.3 Formación de películas.

Los geles son usados frecuentemente para la formación de películas cerámicas. Existen muchos procesos con diversas técnicas de deposición. Según Pauleau (2012), Schroeder ha indicado las condiciones necesarias para la formación de películas. La solución debe mojar el sustrato, debe permanecer estable aún durante el envejecimiento, debe tener cierta tendencia a cristalizar a una fase estable de alta temperatura y cuando existen múltiples depósitos, las capas anteriores deben ser insolubles o tratadas térmicamente para hacerlas así, antes de los subsecuentes depósitos.

Para una solución que mojará al sustrato el ángulo de contacto θ entre la superficie y el sustrato debe ser menor a 90° . Para mojar superficies, la variable más sencilla de controlar es la tensión superficial de la solución. Las soluciones de alcoholes con los alcóxidos metálicos humedecen mejor que las soluciones acuosas debido a que tienen menor tensión superficial.

El método de deposición en una solución en el sustrato también afecta la microestructura de las películas. Fluye debido a la fuerza gravitacional y centrífuga del escurrimiento del solvente antes del secado, causando interrupciones ó cizalladuras en la red. El efecto de cizalla es para reestructurar grupos e induce interpenetración o alineamiento del polímero (Ring, 1996). Si la formación de la red ocurre en etapas tempranas o tardías a la deposición, ésto determina cuanto de la técnica de depósito, afecta a la estructura.

Los efectos de la estructura en las características finales de las películas pueden ser:

1. Una solución linear y con ramificaciones al azar de polímeros, que forman una solución estable y concentrada que da alta densidad y uniformidad a las películas. Los polímeros lineales se alinean a sí mismos con el esfuerzo de cizalla del *spin coating* o del *dip coating* e induciendo a una densidad mayor en la estructura. Los poros finos que se crean en la estructura durante la gelación, incrementan la fuerza de capilaridad durante la remoción de solventes, lo que incrementa la densidad y reduce el volumen de los poros, lo cual es importante como características que se buscan en aquellos recubrimientos de protección y electrónicos.
2. Una solución que está formada por agregados en una solución, los cuales tienen una densidad baja y no uniforme en su distribución. Para prevenir la gelación deben ser utilizados a grandes diluciones. Las diluciones grandes tienen decrementos en la cantidad del material que ha sido depositado en la superficie del sustrato. Durante la evaporación del solvente, la agregación ocurre. Esto genera poros de gran volumen y densidad baja. Estas películas tienen características deseables para catálisis, recubrimientos antireflejantes y materiales para sensores de superficie, en dispositivos de onda acústica, que responden a la naturaleza absorbente de la película.
3. Los vacíos en las películas son muy grandes, debido a que el empaquetado del agregado gelificado es mejorado ligeramente por las fuerzas cortantes durante los depósitos. Estas películas se sinterizan bien con tensiones bajas, lo que incrementa la densidad de las mismas. Éstas son propiedades útiles para hacer películas delgadas protectoras.

Los sistemas polimerizables como los alcóxidos metálicos, son interesantes porque es posible formar diferentes estructuras manipulando la química de la solución. Propiedades como la estructura, viscosidad y concentración son fácilmente controlables con los polímeros y existen pocos problemas con la precipitación o segregación de fases. Una de las variables más importantes para recubrimientos es la reología en las soluciones, las cuales afectan el espesor de la película y lisura durante el depósito.

5.4.1.1.4 Secado del gel.

Esta etapa es mejor descrita como el secado de los geles en función de la pérdida de peso debida al solvente, en los siguientes pasos (Sakka, 2005; Brinker y Scherer, 2013):

1. Período a velocidad constante. El líquido fluye hacia la superficie para reemplazar la pérdida por evaporación. En éste paso donde la mayoría de las contracciones y pandeos aparecen como resultado de la presión de capilaridad diferencial dentro de la película.
2. Punto crítico. La matriz del gel alcanza el punto donde no se contrae para liberar el solvente necesario para reducir la presión capilaridad. A éste punto el menisco del líquido penetra a la matriz y es secado desde donde comienza la película. Esto sucede cuando grietas aparecen en el material, especialmente para aquellos que son producidos con alcóxidos, donde la red M-O-M es rígida. Las grietas aparecen con más frecuencia con películas gruesas que con aquellas que son delgadas.
3. Primer período a velocidad decreciente. Las últimas películas de solventes son removidas por flujo a lo largo de paredes porosas a la superficie.
4. Segundo período a velocidad decreciente. El solvente volatilizado es removido por la difusión de vapor en la superficie.

La duración de estas etapas está ligado con la estructura del gel. Existen muchas maneras de evitar grietas durante el secado de los geles. Se agregan químicos para reducir los esfuerzos en el secado, los cuales son conocidos como aditivos químicos de control de secado (*drying control chemical additives, DCCA*) (Wright y Sommerdijk, 2000). En general, los aditivos reducen la presión de capilaridad en la superficie del gel, reduce la presión de vapor del solvente y modifica la distribución del tamaño del poro. Otra técnica es en la que se usa evacuación hipercrítica (Carter y Norton, 2007). Encima de la temperatura crítica y la presión del solvente, no existe una interface líquido-vapor por lo tanto no hay presión capilar que provoque contracciones. Los geles formados bajo estas condiciones son llamados *aerogeles*. Con la película constreñida en el sustrato, todas las contracciones durante el secado son normales a la superficie del sustrato. Si es lo suficientemente delgado ($<0.5 \mu\text{m}$), las películas tienden a no agrietarse en el secado. Lange planteó la hipótesis de ello debido a que las grietas crecen como función de la tensión liberada por unidad de volumen, un volumen bajo del material, como en las películas, hace que las grietas crezcan en un proceso no favorable (Ring, 1996; Brinker y Scherer, 2013).

5.4.1.1.5 Descomposición química de los geles.

Al tiempo que la temperatura del gel incrementa, existe pérdida de peso de degradación por gel. A bajas temperaturas, o encima de 150°C , existe pérdida de solventes, físicamente absorben agua y enlazan débilmente las moléculas. Los poros finos de la matriz, reducen

la liberación de estas moléculas, pasada la temperatura en donde normalmente se volatilizan. Encima de los 250°C comienza la pirolisis de la red molecular y la volatilización de la descomposición de productos de los grupos responsables de la pérdida por peso. La estructura se descompone primero por escisión de los enlaces débiles (Sakka, 2005). La descomposición de las temperaturas varía con la fortaleza de los enlaces, la retícula y la estructura de los grupos afectados, así como la atmósfera en que toma lugar. Diferentes estructuras químicas tienen diferentes comportamientos de descomposición. En ausencia de oxígeno o en presencia de estructuras moleculares difíciles de descomponer, grupos orgánicos residuales forman cráteres, que permanecen en la estructura hasta altas temperaturas. Encima de los 800°C, estos residuos orgánicos son removidos por descarbonatación. El carbón es difícil de remover completamente y la presencia del carbón y otros residuos químicos en el material final es normal.

5.4.1.1.6 Sinterización del gel.

Con la descomposición química de los geles, comienza el colapso de la estructura y eventualmente inicia la completa consolidación del endurecimiento. Debido a que los geles son amorfos, el mecanismo dominante en la sinterización es el flujo viscoso. El flujo viscoso es más rápido que la difusión en cristales, y esto contribuye a la sinterización a temperaturas bajas en geles en comparación a los polvos de minerales sinterizados. Scherer (Brinker y Scherer, 2013) ha estudiado la viscosidad de sinterizado de redes de poros en los geles y concluyó que la tasa de contracción de la red $\dot{\epsilon}$ varía con

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\gamma_{sv} N^{\frac{1}{3}}}{\eta}$$

Donde γ_{sv} es la energía de superficie del gel, η es la viscosidad, y N es el número de poros por unidad de volumen. Mientras el tamaño de poro disminuye, manteniendo la densidad constante, el número por unidad de volumen incrementa y como resultado el gel sinteriza rápido. Otra observación, es que la viscosidad disminuye con el incremento de la temperatura e incrementa con el grado de retícula. Pero si la muestra se calienta rápido, el efecto de la retícula es minimizado y el sinterizado es mejorado. Mediante el calentamiento rápido se puede ir en detrimento de los poros atrapados en los materiales, esto no es un problema de la misma magnitud en las películas delgadas. Es importante sinterizar a toda la densidad antes de que la cristalización ocurra lo cual reduce el ritmo de sinterizado.

5.4.2 Técnica de inmersión (*Dip-Coating*).

Una película cerámica puede ser formada fácilmente sobre un sustrato por medio de la técnica de inmersión (*dip-coating*), Figura 8. Esquema simple del proceso de dip-coating. El material del que se parte, por lo general consisten en alcóxidos metálicos y soluciones con sales metálicas (nitratos). El sustrato u objeto que va a ser recubierto es sumergido en la solución y retirado en velocidades entre 10 y 30 cm/min. Es necesario que la solución moje y a su vez se extienda sobre la superficie del sustrato, por lo que el ángulo debe ser de preferencia menor a 90° (Ring, 1996; Carter y Norton, 2007). Posterior a que el recubrimiento es tratado térmicamente, se obtiene una película. Las ventajas de ésta técnica son:

- Es simple.
- Poco costosa.
- Cubiertas con geometría compleja pueden ser recubiertas.
- Sustratos planos pueden ser recubiertos en ambos lados al mismo tiempo.

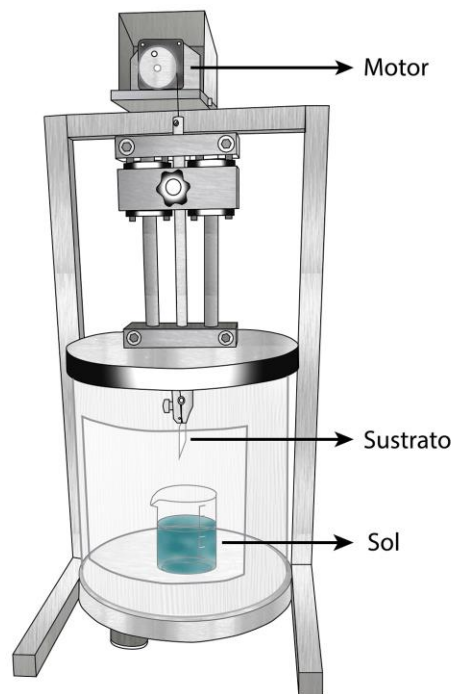


Figura 8. Esquema simple del proceso de dip-coating.

6 Metodología

En el presente apartado se detalla la metodología desarrollada para la obtención de las películas delgadas de vanadato de lutecio impurificadas con Europio y Bismuto ($\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$), a partir de la técnica Sol-gel y la técnica por inmersión (dip-coating), ver Figura 9. Es importante mencionar, que esta es la primera vez que se sintetizan películas delgadas de la matriz de LuVO_4 , la cual es producto de diversas pruebas preliminares (no mostradas), en las que se analizó el efecto de las variables de síntesis.

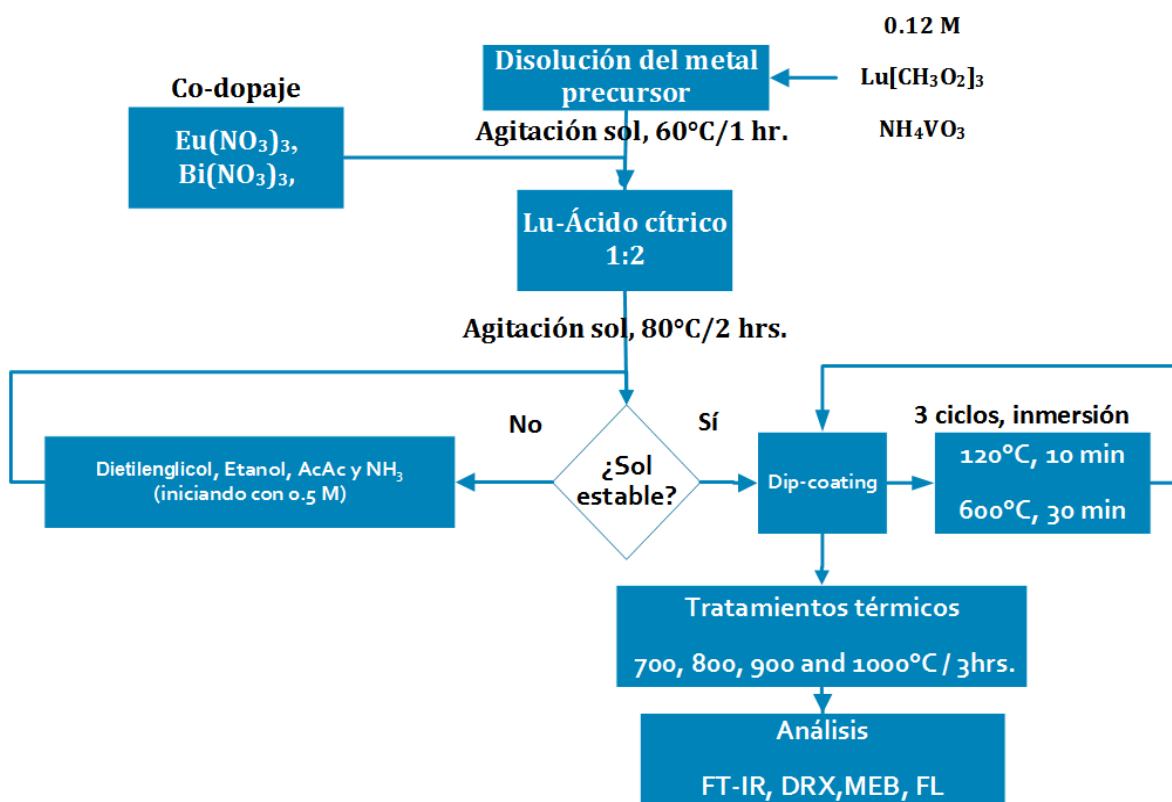


Figura 9. Diagrama de bloques de la metodología empleada para el proceso de síntesis de películas del sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y XBi^{3+} %at. [$\text{X}=(0, 0.5, 1, 1.5)$]

La síntesis de las películas consistió de dos etapas, las cuales se llevaron a cabo mediante las matrices de experimentos mostrados en las Tablas 1-4. La primera etapa, involucró la obtención del sistema vanadato de lutecio (LuVO_4) en base a la modificación de las concentraciones de acetato de lutecio ó nitrato de lutecio para obtener la estructura cristalina, considerando además, buscar un método lo más simple posible. Es importante mencionar que para esta primera etapa, se llevaron a cabo los experimentos mostrados en la Tabla 2, en los cuales se trabajaron con tres variables: el tipo de precursor (Nitrato o acetato), la concentración de lutecio (0.12, 0.25 y 0.35 M) y la temperatura de tratamiento térmico (700, 800 ó 900 °C). Esto con el fin de establecer las condiciones experimentales para la obtención del sistema de LuVO_4 , ver Tabla 1. Es importante recordar en este punto que no existe a la fecha ningún reporte de películas Sol-gel de este material, por lo que la

metodología desarrollada debe de considerarse en sí misma como un resultado experimental.

Una vez establecidas las condiciones experimentales ideales, la segunda etapa, involucró la modificación de la concentración de los iones dopantes en forma de nitratos (Eu^{3+} y Bi^{3+}), para así encontrar aquellas, con las que se obtuvieron emisiones mayores, ver Tablas 3 y 4. Además, en ambas etapas, se monitorearon: temperatura del sol, solventes y tiempos de agitación retomados de bibliografía (Jung, Park y Yoon, 2007; Saltarelli, et al., 2012; Morales Ramírez, et al., 2014).

Tabla 1 Condiciones experimentales iniciales

Sistema	Precursor metálico	Conc. Metal / [M]	Solvente	Vol/ ml	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:Cation	Vanadio	pH
LuVO_4	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ó $\text{Lu}[\text{CH}_3\text{O}_2]_3$	0.35	Etanol	25	Ácido cítrico	NH_4VO_3	6.5---

Tabla 2 Matriz Experimentos etapa I

Precursor	Concentración Lu / [M]	Temperatura / °C
Nitrato	0.12	700
		800
		900
	0.25	700
		800
		900
	0.35	700
		800
		900
Acetato	0.12	700
		800
		900
	0.25	700
		800
		900
	0.35	700
		800
		900

Tabla 3 Concentraciones a utilizar de dopantes

Dopantes	Eu ³⁺ , Bi ³⁺
Concentración / % at.	2.5 % at, 0.5 % at.
	2.5 % at, 1.0 % at.
	2.5 % at, 1.5 % at.

Tabla 4 Matriz de experimentos Etapa II

Concentración dopantes / % at. Eu ³⁺ , Bi ³⁺	Temperatura / °C
2.5, 0.5	600
	650
	700
	800
	900
	1000
2.5, 1.0	600
	650
	700
	800
	900
	1000
2.5, 1.5	600
	650
	700
	800
	900
	1000

6.1 Preparación de los soles.

Para la deposición de las películas mediante el método Sol-gel por la técnica de *dip-coating*, se llevaron a cabo dos soluciones correspondientes a las etapas I y II, antes descritas. El sol, contendrá la matriz de vanadato de lutecio y la segunda, a los iones dopantes o activadores.

6.1.1 Materiales.

Se usaron como precursores de tierras raras y metales al Eu (NO_3)₃·5H₂O (99.9%, Sigma-Aldrich), al Bi(NO_3)₃·5H₂O (98.0%, Sigma-Aldrich), al (CH_3CO_2)₃Lu·xH₂O (99.9%, Sigma-Aldrich) y al NH_4VO_3 (99.0%, Fermont). Además, se utilizaron los reactivos: Hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont), ácido nítrico (HNO_3 , Sigma-Aldrich), dietilenglicol ((HOCH_2CH_2)₂O, Sigma-Aldrich), Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Fermont), acetilacetona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Sigma-Aldrich), ácido plurónico F-127 (Sigma-Aldrich), todos con grado analítico.

6.1.2 Primera etapa: Nitrato y acetato de Lutecio

Para el primer sol, que contiene nitrato de lutecio, se agregó en una solución: 0.12 M de LuNO_3 , 14 ml de Etanol, 2 ml de H_2O , 0.207 g de Metavanadato de Amonio [NHVO_4] y se llevó a agitación constante durante 2 h a 60°C, para la hidrólisis. Posteriormente, se agregaron: 1.6 g de ácido cítrico, 1 ml de dietilenglicol (agente estabilizador), 5 ml de H_2O y 5 ml de etanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$] (Figura 10.b y c) y finalmente 0.3 ml de ácido nítrico (HNO_3) gota a gota, para conseguir una mejor disolución de los precursores, hasta obtener una solución azul-verde característica de aquellas que contienen grupos vanadato (Kistler, 1931; Mott y Gurney, 1964; Kwok, 1997; Zhang, et al., 2011; Kang, et al., 2014; Li, et al., 2014; Li, Liu y Jiang, 2015; Wang, Tie y Wan, 2015).

En el caso del segundo sol de acetato de lutecio, la etapa de hidrólisis se llevó a cabo en presencia del mismo a 0.12 M en 10 ml H_2O y se llevó a agitación constante durante 2 h a 60°C. En seguida, se agregaron 2 ml de Hidróxido de amonio, 8 ml de H_2O y 0.155 g de Metavanadato de amonio y se llevó a agitación vigorosa nuevamente a 60°C, durante 2 h. Finalmente, se agregaron 1.5 g de ácido cítrico y 1 ml de dietilenglicol y se llevó a agitación magnética a 60°C hasta disolver y obtener nuevamente la coloración azul-verde transparente.



Figura 10. Etapas de la solución para depósitos del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] a diferentes concentraciones de bismuto.

En el caso de ambos soles, se llevaron a un proceso de evaporación/eliminación de solventes a 100°C durante 24 h y posteriormente a tratamientos térmicos a 700°C y 900°C durante 1 h para obtener la estructura con mejor compatibilidad con el vanadato de lutecio, la cual de acuerdo con la carta de la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database): ‘*Lutetium Vanadium Oxide*’ con número 01-072-0270, mostrada en la Figura 11, perteneciente a una muestra que contiene como precursor el acetato de lutecio.

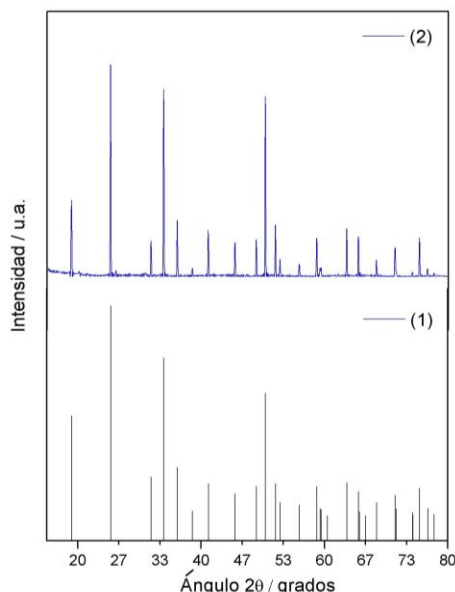


Figura 11. Comparación de patrón de difracción conseguido experimentalmente (2) en un intervalo de 20-80° y el patrón estándar (1), para una muestra con 0.12 M de acetato de lutecio $[\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]$, ICSD número 01-072-0270.

6.1.3 Segunda etapa: Matriz y Iones dopantes

Se llevó a cabo un sol con BiNO_3 disuelto con agua destilada a las concentraciones x% at. Bi^{3+} [$X=0, 0.5, 1$ y 1.5] aforado a 10 ml con agua destilada, 0.508 g de Acetato de Lutecio, 0.026 g de nitrato de europio, correspondientes al 2.5% at. Eu^{3+} , 1 ml de ácido nítrico $[\text{HNO}_3]$ y se llevó a agitación vigorosa durante 1 h a 80°C hasta disolver. Segundo, de acuerdo a una concentración 0.12 Molar de Acetato de Lutecio $[\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]$, se preparó un segundo sol con 0.155 g de Metavanadato de Amonio $[\text{NHVO}_4]$, 2 ml de Hidróxido de amonio $[\text{NH}_4\text{OH}]$, 8 ml de Agua destilada y se llevó a agitación magnética a 60°C por una hora. Finalmente se unieron ambos soles (Figura 10a), se agregó una cantidad considerable de ácido cítrico (Figura 10b) y se agitó durante una hora hasta obtener finalmente un sol verde-azulado, transparente y homogéneo (Figura 10c y Figura 10d).

6.1.4 Limpieza y preparación de sustratos.

Los sustratos fueron placas rectangulares, los cuales son seleccionados tomando en cuenta su geometría, la cual resulta adecuada para hacer los depósitos mediante el equipo disponible de *dip-coating* y a que se logra cubrir con el sol la totalidad de su área.

En el presente trabajo se llevaron a cabo pruebas en dos tipos de sustratos vidrio tipo 'Cover Slide' (para colocar muestras a observar en microscopios ópticos) y cuarzo, ambos de dimensiones 2.5 X 2.5 cm y 1.1 mm de espesor. Sin embargo, se empleó un protocolo de limpieza para eliminar cualquier tipo de contaminación, esto con la finalidad de evitar que éstos afecten las propiedades y calidad en los depósitos. Además, de que los sustratos son manipulados durante todo el proceso con pinzas para evitar contaminar de nuevo a los mismos.

Los reactivos empleados en la limpieza de los sustratos fueron: solución de jabón (Hyclin, marca HYCEL) 2:1 Agua destilada, etanol (pureza 99.7%, marca Fermont) y metanol (pureza 99.8%, marca Fermont). El orden de limpieza fue el siguiente:

1. Los sustratos fueron colocados con pinzas en un vaso de precipitados con la solución de agua y jabón, de tal forma que queden cubiertos en su totalidad y fueron expuestos a ultrasonido durante 10 min.
2. Se preparó en otro recipiente una solución jabón y agua a 1:2, proporciones. En ésta nueva solución se fueron colocando cada uno de los sustratos del paso anterior, no sin antes ser lavados con agua destilada y se llevaron nuevamente 10 min a ultrasonido.
3. En un nuevo vaso de precipitados, se colocó agua destilada caliente ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), así como en una piseta de lavado con agua destilada a la misma temperatura. Del recipiente del paso anterior se extraen los sustratos y se lavan con agua destilada caliente y a su vez, se colocan en el contenedor con agua caliente. Nuevamente son llevados a ultrasonido durante 10 min.
4. Se preparó un contenedor con metanol, en el cual se colocarán los sustratos del paso anterior, después de ser lavados con el mismo. Nuevamente se llevan a ultrasonido por 10 min y se resguardan para evitar una nueva contaminación.

Como ya se hizo mención, el estado de la superficie del sustrato es muy importante, ya que de ello depende la calidad del depósito. En el caso de que algún sustrato presente contaminación (grasa, partículas de polvo, etc.) en su superficie o en apariencia no sea transparente (ralladuras, asperezas), es mejor descartar, así como aquellos que están fracturados por un mal manejo en el proceso de lavado, debido a que esto, puede provocar una mala impregnación en la superficie, no exista un espesor uniforme sobre la totalidad de la superficie, mala adherencia, modificar las propiedades luminiscentes de la película y durante el proceso de conformado de estructura o de tratamiento térmico, pueden fracturarse en su totalidad.

6.1.5 Depósito de películas, eliminación de solventes y formación de estructura.

Esta última etapa consistió en conseguir una solución viscosa y con suficiente adherencia para depositar en sustratos de cuarzo por el método de inmersión (*dip-coating*). Como sabemos, la solución debe tener la suficiente adherencia para que el sustrato la soporte, así mismo debe ser lo más transparente posible y además debe de tener una apariencia uniforme, es decir, si bien el método de inmersión (*dip-coating*) no permite que exista la misma uniformidad en todo el sustrato, debe de hacerse un uso inteligente de nuestro surfactante (ácido plurónico F-127) para que esto último no signifique un problema. Entonces, para conseguir la consistencia en solución para depositar en los sustratos, se agrega a aquella descrita en el apartado 7.1.2, lo siguiente: 7 ml de dietilenglicol, 9 ml de etanol, 1 ml de Acetilacetona, 100 μ l de HNO_3 y 100 mg ácido plurónico F127 (Figura 10e). En seguida, se lleva a cabo la inmersión con los soles (con diferentes concentraciones, Tabla 3 y Tabla 4) en el equipo de *dip-coating*.

Las inmersiones van de la mano con una etapa de eliminación de solventes intermedia entre cada depósito. Es decir, se dedujo mediante experimentación, que las películas tenían una mejor apariencia en cuanto a transparencia y uniformidad si se llevaban a cabo los depósitos, siguiendo la siguiente metodología:

1. Se depositó, con un tiempo de inmersión de diez segundos, dentro de la solución (sobre el sustrato), una capa de la película.
2. Se llevó, a un proceso de eliminación de solventes, al sustrato con la primera capa, a 100°C durante 10 min.
3. Se sometió, al sustrato, a una primer etapa de conformado de estructura a 600°C por 20 min.
4. Se repitió el paso 1 y 2, hasta completar 3 inmersiones, con sus 3 etapas correspondientes, de conformado de estructura.

El equipo que se utilizó para el depósito de las películas se muestra en la Figura 12.

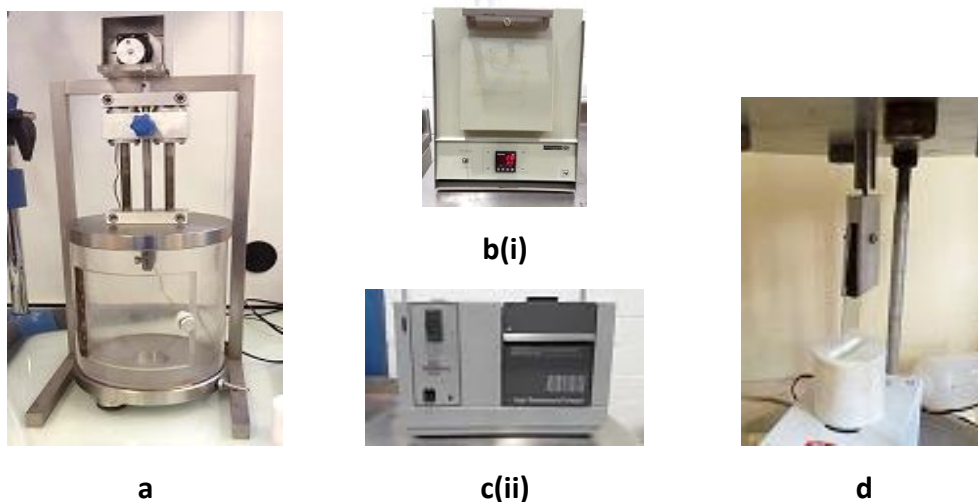


Figura 12. Equipo utilizado en la elaboración de películas. (a) Dip-coating, (b) muflas con operación debajo de 900°C (i) y alta temperatura (ii); (d) contenedor de Teflón para soluciones.

6.1.6 Tratamientos térmicos.

Terminado el proceso de conformado de estructura descrito en el apartado anterior. Se llevaron a cabo la serie de experimentos mostrados en la Tabla 4 de acuerdo a las concentraciones establecidas en la Tabla 3, los cuales tuvieron particularidades dependiendo del material de sustrato utilizado (vidrio y cuarzo).

En el caso de aquellos depósitos sobre vidrio, sirvieron como pruebas preliminares, debido a que la estructura del vidrio es similar al cuarzo (Figura 13a y Figura 13c). Sin embargo, no pueden llevarse pruebas sobre vidrio por encima de los 650°C, debido a la temperatura de fusión del mismo. Es por ello, que en primer lugar se estudió la consistencia, adherencia y transparencia de los soles depositados sobre vidrio para posteriormente hacerlo sobre cuarzo desde los 600°C a los 1000°C durante 3 h para todas las muestras, de acuerdo a la Tabla 3 (Figura 13b). Como consecuencia, se obtienen películas uniformes, delgadas, de alta transparencia y por ende con buena emisión luminiscente (Figura 13d).

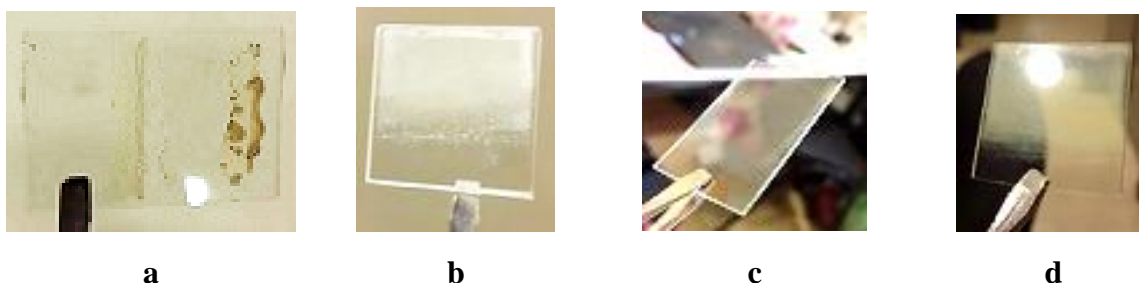


Figura 13. Depósitos en estado preliminar sobre sustratos de vidrio (a y c) y en estado final sobre sustrato de cuarzo (b y d).

7 Resultados

En este trabajo, se obtuvieron películas delgadas y transparentes del fósforo $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] usando síntesis Sol-gel y el método por inmersión (dip-coating), empleando al Bi^{3+} como sensibilizador del Eu^{3+} para aumentar la intensidad de emisión roja bajo excitación UV.

Así mismo, se llevaron a cabo estudios de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar la evolución química de sales a óxidos. En seguida, se estudió su estructura por medio de difracción de Rayos-X (DRX), obteniéndose los difractogramas de cada muestra. En cuanto a las propiedades luminiscentes, se obtuvieron espectros de excitación y emisión de las películas, por medio de espectrómetro de fluorescencia (FL). Finalmente, se llevó a cabo el estudio morfológico de las películas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), de aquellas muestras que han demostrado las mejores emisiones bajo las mejores condiciones de concentración y temperatura de tratamiento.

7.1 Evolución química del LuVO_4 .

La evolución de los enlaces presentes en las películas con el sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] fue analizada mediante espectroscopia de infrarrojo (Perkin Elmer 2000 FTIR) usando pastillas de bromuro de potasio (KBr) y de cada muestra obtenida después de un proceso de calcinación. El procedimiento se detalla a continuación y con las imágenes de sustento práctico, que se muestran en la Figura 14..

Primero, se pesaron 0.1 g de mezcla de polvo de cada muestra y 0.1 g de KBr, de tal forma que en todas las pastillas se use la misma proporción de ambos, para evitar variaciones entre cada serie de patrones obtenidos. Segundo, la mezcla se pulverizó en un mortero de ágata finamente (Figura 14.b). Tercero, se comprimió el polvo dentro del molde mediante una prensa (9 a 10 Ton durante 2 min, ver Figura 14.c), para finalmente obtener una pastilla.

La razón por la cual se eligió el bromuro de potasio está relacionada con su intervalo de transmisión de 4500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Todas las bandas de infrarrojo, pueden ser identificables a través de un catálogo existente de las mismas. Entonces, el estudio se realizó para obtener los espectros de los polvos correspondientes a cada muestra, después de que se sintetizaron las soluciones, de todas las concentraciones posibles (ver, Tabla 4) y se llevaron a un proceso de eliminación de solventes (24 h a 100°C), seguido de un procesos de calcinación desde 200°C a 1000°C , con incrementos de 100°C .

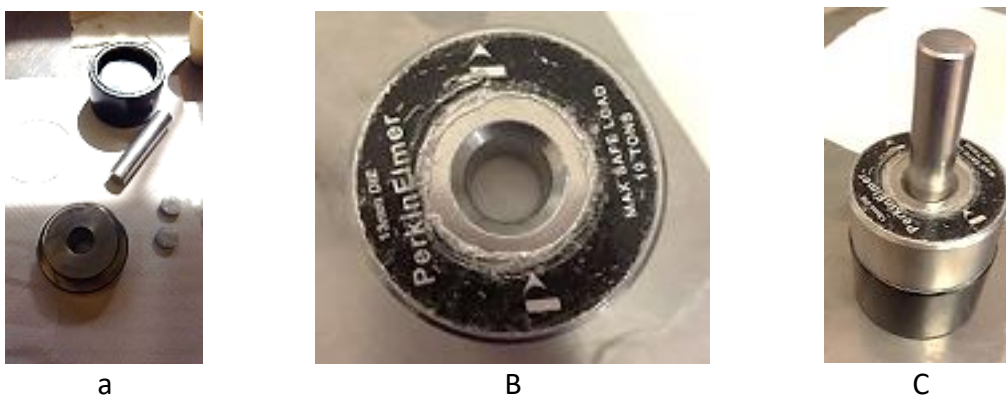


Figura 14. (a) Equipo de empastillado Perkin-Elmer para equipo de IR. (b) Vaciado de polvos para compresión. (c) Montaje de equipo previo al prensado.

La Figura 15a muestra los espectros correspondientes al sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, ésta muestra, fue calcinada desde los 200°C a los 1000°C . Primero, a 200°C presenta las bandas características de estiramientos H-O-H en 3600 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} y la flexión 1640 cm^{-1} a 1615 cm^{-1} , ambas bandas debido a la presencia de los grupos hidroxilo provenientes a los solventes utilizados, las cuales comienzan a desaparecer a temperaturas superiores a los 400°C . Esto es debido a que se sabe que dichos grupos forman fácilmente compuestos quimiadsorbidos con la superficie de los xerogeles. Enseguida, a 400°C logra apreciarse una banda $\sim 2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, 750 cm^{-1} (δ) relacionado con estiramiento de los grupos O-H posiblemente relacionado con la presencia de alcoholes (etanol y dietilenglicol) ya que a partir de los 500°C desaparecen éstas bandas en su totalidad. Posteriormente, en 500°C y 700°C se observa una banda entre $\sim 1320\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a estiramiento simétrico y asimétrico (ν) de grupos ésteres, en éste caso acetatos, debido a que se usó al lutecio en forma de acetato (CH_3COO^-). En seguida, se observan bandas aproximadamente en $\sim 1400\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la simetría y asimetría de las vibraciones de los enlaces C-H presentes y que desaparecen a 700°C debido al uso de ácido plurónico F-127 (Morales Ramírez, et al., 2014). Finalmente, se logran percibir bandas características del LuVO_4 en $\sim 800\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 430\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con los enlaces V-O del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y Lu-O, respectivamente.

La Figura 15b muestra los espectros correspondientes al sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 0.5Bi^{3+} . En él puede observarse que a los 200°C aún existen restos de humedad, debido a que pueden notarse bandas características de estiramientos H-O-H entre 3600 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} y las flexiones entre 1640 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} . También, aparecen bandas $\sim 2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ y 750 cm^{-1} (δ) que se relacionan con la presencia de grupos O-H de alcoholes empleados (etanol y dietilenglicol) y a partir de 500°C no aparecen más. Además, en 500°C y 600°C , aparece un pico que pertenece a flexiones en el plano y sus señales complementarias de estiramientos C-C en $\sim 1000\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ y que desaparecen en 800°C . En seguida, se observan bandas aproximadamente en $\sim 1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la simetría y asimetría de las vibraciones de los enlaces C-H presentes y que desaparecen a 700°C

debido al uso de ácido plurónico F-127 (Morales Ramírez, et al., 2014). Finalmente, se logran percibir bandas características del LuVO_4 en $\sim 750\text{-}837\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con los enlaces V-O del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y Lu-O, respectivamente.

En la Figura 15c se observan los espectros obtenidos del sistema $\text{LuVO}_4\cdot 2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.0Bi^{3+} . Presenta bandas fuertes entre $3600\text{ y }3400\text{ cm}^{-1}$, 1640 cm^{-1} y 450 cm^{-1} relacionadas con los grupos O-H debidas a la presencia de agua y alcoholes (etanol y dietilenglicol) con bandas características en 3300 cm^{-1} (v), 1650 cm^{-1} (δ) y 750 cm^{-1} (δ) las cuales se atribuyen a la extensión (v) y deformación por vibración (δ) propia del enlace. Estas bandas comienzan a desaparecer a partir de los 700°C , lo cual indica que ésta temperatura es la adecuada para lograr destruir a los grupos O-H presentes en las muestras. Además, se observan bandas asociadas a los grupos carbonilo ($-\text{COOH}$) $\sim 1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ atribuidas al estiramiento del enlace debido al precursor de Lutecio empleado y que son eliminados a partir de los 600°C , lo cual indica que a partir de ese momento comienza el proceso de cristalización (Yang, et al., 2013). Debido al uso de ácido plurónico F-127, se observan bandas aproximadamente en $\sim 1430\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la simetría y asimetría de las vibraciones de los enlaces C-H presentes y que desaparecen a 700°C (Chen, et al., 2010). En seguida, se pueden observar a partir de los 500°C , bandas relacionadas con la cristalización del LuVO_4 , en $\sim 810\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 446\text{-}455\text{ cm}^{-1}$, relacionadas con los enlaces V-O del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y Lu-O, respectivamente.

La Figura 15d muestra los espectros obtenidos del sistema $\text{LuVO}_4\cdot 2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} . En 200°C , son perceptibles bandas anchas en 3400 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} debido estiramientos de grupos H-O-H por la presencia de humedad. En seguida, a 300°C se observa una banda fuerte entre $\sim 1500\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$, esta se atribuye a los grupos carbonilo y es debida al precursor de lutecio, la cual desaparece por encima de ésta temperatura. Posteriormente, se observa a 400°C una banda entre $\sim 2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, la cual indica que existe presencia de grupos O-H de alcoholes utilizados en la solución(etanol y dietilenglicol), y no vuelve a mostrarse en temperaturas superiores. A partir de los 500°C se logran percibir bandas desde los $\sim 700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ las cuales son relacionadas con señales de sustituciones en aromáticos. Así mismo, se observan bandas aproximadamente en $\sim 1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la simetría y asimetría de las vibraciones de los enlaces C-H presentes y que desaparecen a 700°C debido al uso de ácido plurónico F-127 (Morales Ramírez, et al., 2014). Finalmente, se logran observar bandas características desde, los 400°C del LuVO_4 . Así como, en $\sim 750\text{-}837\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, relacionadas con los enlaces V-O del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y Lu-O.

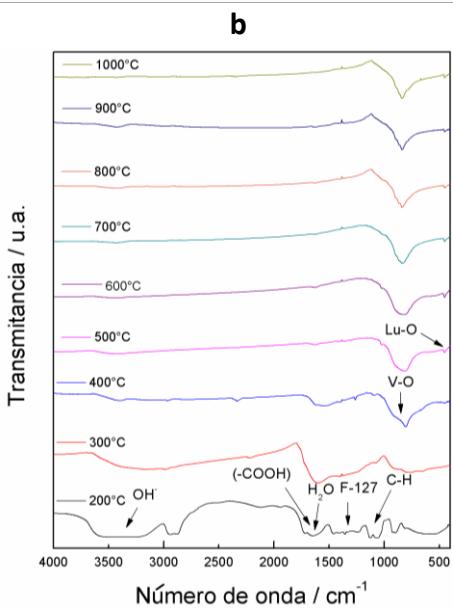
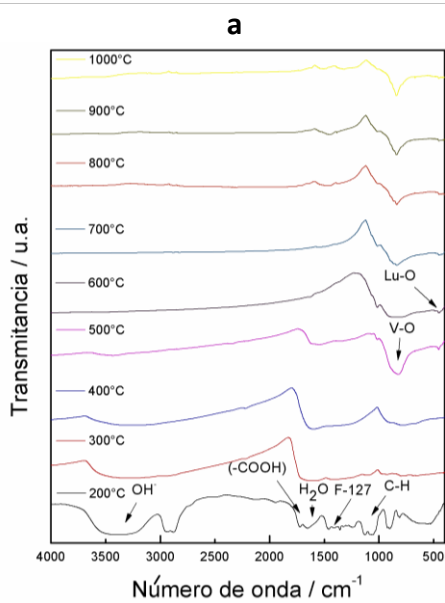
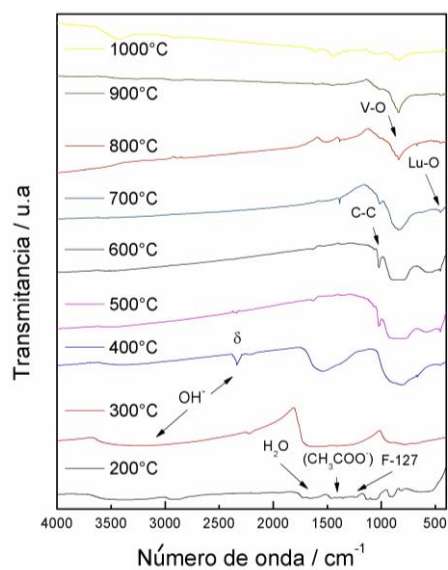
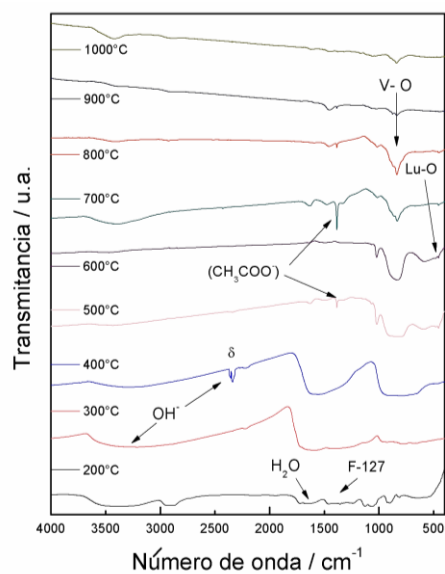


Figura 15. Espectro obtenido mediante FTIR del sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y $x\%$ at. Bi^{3+} [$X = (0, \text{a}), (0.5, \text{b}), (1, \text{c})$ y $(1.5, \text{d})$], bajo diferentes tratamientos térmicos de 700-1000°C

7.2 Caracterización Estructural.

El estudio de las propiedades estructurales de las películas en el sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X en condición de ángulo rasante ($\sim 20^\circ\text{C}$), en un difractómetro modelo Bruker D8Advance, con fuente de radiación $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$.

En la Figura 17, se presentan los difractogramas obtenidos de las películas para temperaturas de depósito de 600, 700, 800, 900 y 1000°C .

Los picos mostrados en los patrones de difracción de una muestra de polvo con 0.12 M de acetato de lutecio obtenida en la primera etapa de síntesis, descrita en la sección (6.1.2) en la Figura 16, muestra la compatibilidad con el patrón de difracción del vanadato de lutecio cuya estructura es tetragonal con un grupo espacial $I4_1/\text{amd}$ y con los parámetros de red $a(7.01\text{\AA})$, $b(7.01\text{\AA})$ y $c(6.19\text{\AA})$ (015600, ICSD).

En la Figura 17a-d, puede observarse los difractogramas relacionados con las películas de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Bi}^{3+}$ a diferentes concentraciones de x% at. Bi^{3+} [x= 0, 0.5, 1.0, 1.5] y bajo diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Para el caso de estos patrones se observa la compatibilidad con el patrón de difracción del vanadato de lutecio, según la carta del ICSD, con número 01-072-0270. Para todos los casos, es de destacar, que a 600°C no existe aún una formación de la estructura de vanadato de lutecio, ya que no logra apreciarse un patrón parecido a la misma. Si se incrementa la temperatura, es que se observa la generación de un pico prominente a $\sim 25\text{-}25.5^\circ$ (200), el cual es característico de la estructura del vanadato de, según la carta del ICSD, antes mencionada. Así mismo, al aumentar la temperatura de tratamiento, los picos incrementan su intensidad por encima de los 700°C , dado que se logra una mejor cristalinidad de las películas delgadas, formándose picos más agudos en las temperaturas de tratamiento a 1000°C , para todos los casos.

En la Figura 17a se muestran los difractogramas relacionados con sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, donde se logran apreciar picos bien definidos a partir de los 700°C en plano (200), (112), (301) y (400), siendo el primero el más prominente. En el caso de éstos picos, algunos desaparecen conforme se incrementa la temperatura de tratamiento y es a 1000°C , que sólo se logran apreciar tres picos en los planos (200), (220), (400), donde el primero se intensifica y además muestra que las partículas se están texturizando hacia una sola dirección, debido a la presencia del ácido plurónico F-127 (Morales Ramírez et al., 2013; Morales Ramírez et al.2014) como modificador superficial. En general, el proceso es debido a que, al depositarse las películas, tiende a estructurarse primero, la dirección de menor energía superficial, en este caso, la dirección (200), debido a la presencia del

surfactante (ácido plurónico F-127), que tiende a disminuir la energía superficial, permitiendo a dicho proceso, que el colocarse en el plano de menor energía, sea favorecido. Usualmente, lo anterior no ocurre en el caso de polvos, donde debido a que la nucleación ocurre en diferentes planos y a diferentes velocidades de crecimiento, se originan difractogramas característicos de multiplanos.

En la Figura 17b se presentan los difractogramas relacionados con sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 0.5Bi^{3+} . A 700°C , se logran apreciar picos en los planos (200), (112), (220) y (400), siendo el primero el más agudo. Como consecuencia de los diferentes tratamientos térmicos se logra apreciar que nuevamente en 1000°C hay un reacomodo estructural y con preferencia a orientarse hacia una sola dirección, donde los picos característicos sólo son tres en: (200), (220) y (312), donde el primero es el más intenso y los dos últimos muestran menor intensidad y casi desaparecen por completo de la estructura.

En la Figura 17c se muestran, por un lado, los difractogramas obtenidos del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.0Bi^{3+} en los cuales se observan picos en los planos (200), (112), (220) ~, (301), (312) y (400) a 700°C , siendo una vez más el más prominente, aquel que se localiza a (200). Por otro lado, logra observarse que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, la estructura tiende a desaparecer otros picos pertenecientes al vanadato de lutecio, es decir, a 1000°C sólo se logran distinguir tres picos en los planos (200), (220) y (312), donde el primero se agudizó y los otros son casi imperceptibles.

En la Figura 17d, se observan los difractogramas pertenecientes al sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} , donde a 700°C se logran observar tres picos en (200), (220), (400), de los cuales el primero nuevamente mostró un pico agudo, lo que significa que existe una alineación preferencial en la estructura. Para éstos tres picos, no hubo un cambio significativo al incrementar la temperatura hasta 1000°C , excepto por el primero, el cual muestra que se ha vuelto más intenso y agudo y los otros dos han perdido intensidad y no se logran percibir en el patrón de manera clara. Finalmente, no se observa que haya ninguna diferencia del grado de texturización en función de la presencia y contenido de los dopantes.

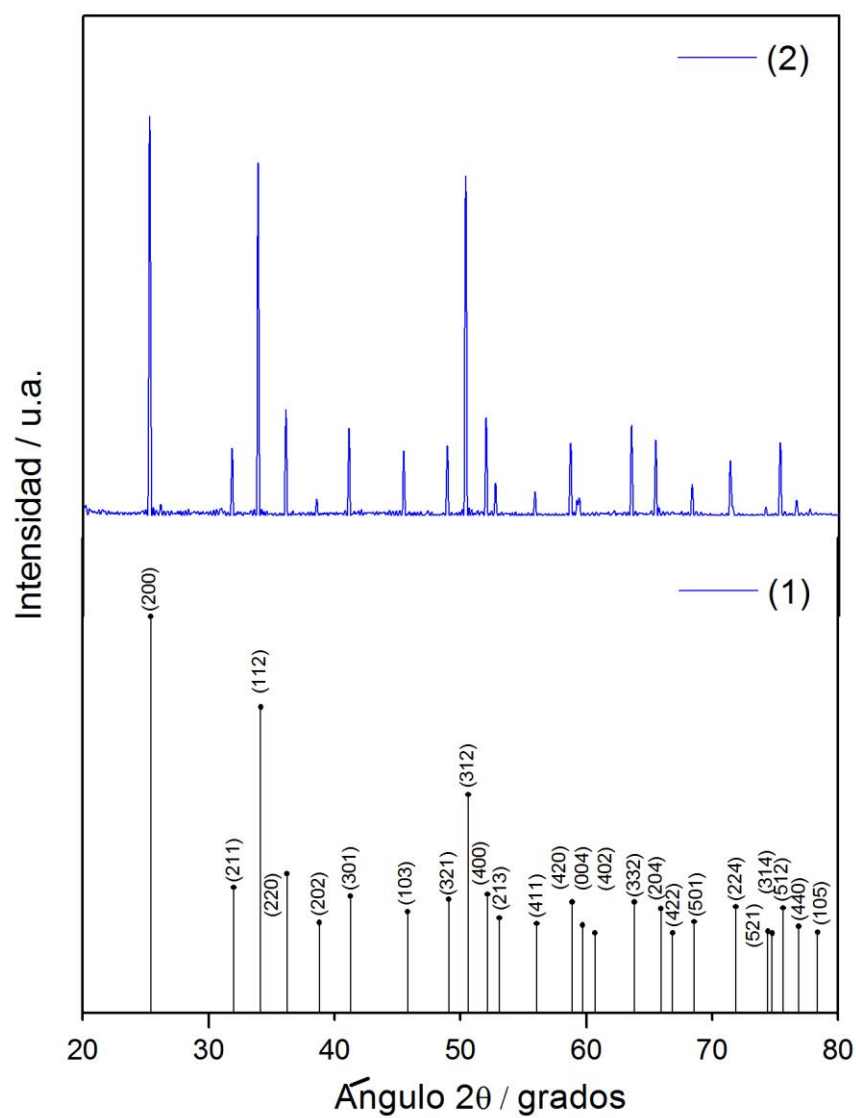
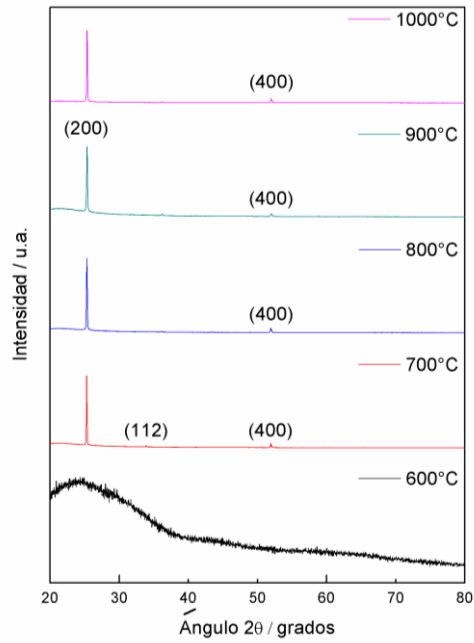
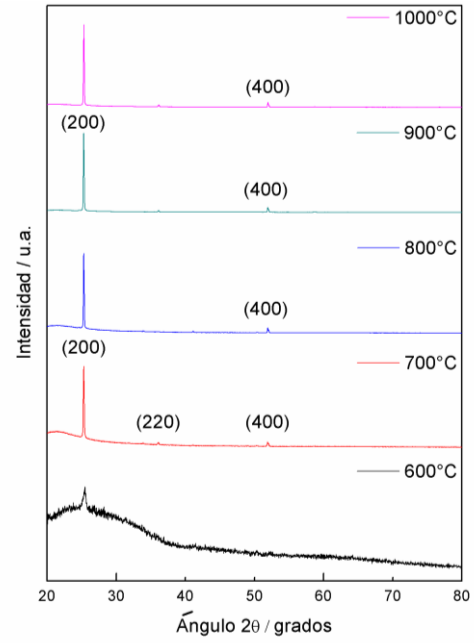


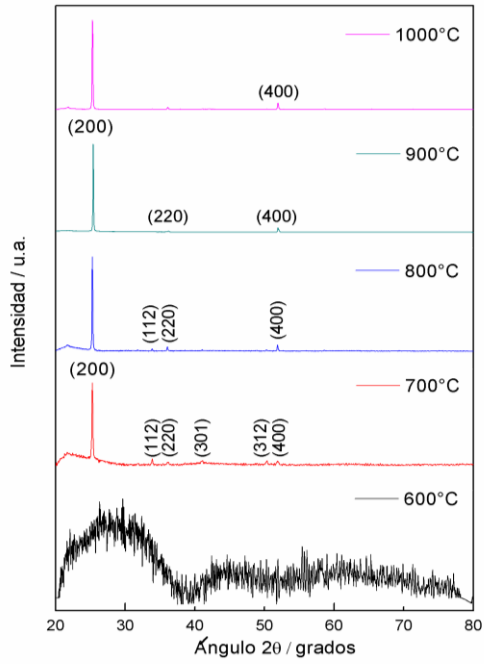
Figura 16. Comparación de patrón de difracción teórico y sus planos principales de 20-80 grados (1) y el conseguido experimentalmente para polvo preparado a 0.12 M de acetato de lutecio $[\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]$.



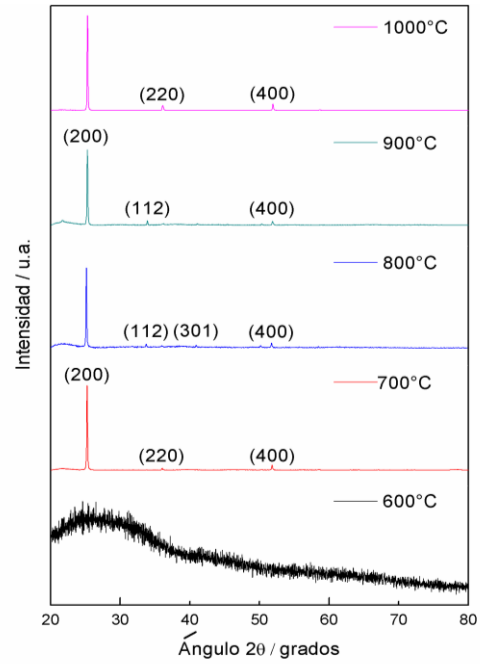
a



b



c



d

Figura 17. Difractogramas con la evolución estructural de las películas de $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ para una concentración de $x\%$ at. Bi^{3+} [$x=0$, a; 0.5, b; 1.0, c; 1.5, d].

Se identificaron para todos los casos los picos de máxima intensidad de los diferentes sistemas y se calcularon los tamaños de cristal que se asocian con la estructura tetragonal del vanadato.

El tamaño de los cristales presentes en las películas de los sistemas sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5], se muestran resumidos en la Tabla 5, para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico (700°C-1000°C), es decir, a partir de donde se detectó que la estructura comenzaba a cristalizar. Así mismo éstos tamaños fueron calculados mediante la fórmula de Scherrer (Ecuación 1)

$$D_p = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Ec.1}$$

Donde D_p es el tamaño de cristal, k es el factor de forma ($K=.9$, formas cercanas a esferas) y λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (en Å), B es FWHM (*Full width at Half Max*) (en grados) y θ el ángulo de Bragg (en grados).

El tamaño de cristal, se modificó a medida que se incrementó la concentración de bismuto o se variaba la temperatura. Si se revisan con detenimiento los resultados en la Tabla 5. Se observa, que este disminuye, conforme se incrementa la temperatura en cada sistema. Por ejemplo, si tomamos en cuenta la muestra, sin bismuto a 700°C, su tamaño de cristal (119.71 nm) es menor, que la muestra a 1000°C (78.01 nm). Por lo tanto, es posible relacionar ésta medición con la modificación de la estructura cristalina del material y la intensidad de cada muestra, lo cual se discutirá más adelante. Así mismo, podemos obtener el *coeficiente de texturizado*, que nos da como resultado, si existen cambios en el acomodo de los cristales, del material depositado, en la superficie del sustrato.

Tabla 5 Tamaño de cristales de los sistemas $\text{LuVO}_4\text{:}2.5\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5],

Sistema/Concentración	Temperatura de Tratamiento Térmico [°C]	Tamaño de Cristal [nm]	Coefficiente de texturizado
$\text{LuVO}_4\text{:} 2.5 \text{ \% at. Eu}^{3+}$, 0 \% at. Bi^{3+}	700	119.71	0.92
	800	81	0.93
	900	63.92	0.93
	1000	78.01	0.92
$\text{LuVO}_4\text{:} 2.5 \text{ \% at. Eu}^{3+}$, 0.5 \% at. Bi^{3+}	700	68.47	0.90
	800	68	0.92
	900	83.50	0.92
	1000	86	0.92
$\text{LuVO}_4\text{:} 2.5 \text{ \% at. Eu}^{3+}$, 1.0 \% at. Bi^{3+}	700	52.96	0.88
	800	76.39	0.90
	900	91.76	0.93
	1000	71.07	0.92
$\text{LuVO}_4\text{:} 2.5 \text{ \% at. Eu}^{3+}$, 1.5 \% at. Bi^{3+}	700	68.15	0.91
	800	71.56	0.90
	900	66.99	0.90
	1000	80.77	0.90

7.3 Caracterización Morfológica.

Se observó la morfología superficial de las películas de vanadato de lutecio impurificadas con europio y bismuto por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) en un microscopio Zeiss modelo Supra 55VP y se midió el espesor de una muestra por medio de perfilometría de superficie con un perfilómetro Dektak³, de la marca Veeco.

Se muestran a continuación las micrografías de barrido de las películas con el sistema $\text{LuVO}_4\text{:}2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} ; depositadas a 900°C (Figura 18 a Figura 23) y 1000°C (Figura 24 a Figura 29 tomadas a ampliaciones de 500X, 1000X, 2500X, 5000X, 10000X, 25000X.

Las micrografías de las películas que contienen $\text{LuVO}_4\text{:}2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a una temperatura de 900°C muestra distribuciones de aglomeraciones circulares de partículas de forma tipo rice o “arroz” (según el National Institute of Standards and Technology, NIST), sobre toda la superficie, a veces interrumpidas por espacios donde no se aprecian partículas (ver, Figura 18 a Figura 21); sin embargo, tal como se observa al excitar las películas y

observar su emisión a nivel macroscópico, se sabe que en toda la superficie se encuentra depósito (Figura 13 y Figura 34). Entonces, en las zonas donde no existen partículas, pueden existir aglomeraciones más pequeñas o ya sinterizadas. En la Figura 22 y la Figura 23, se muestran las micrografías del mismo sistema pero a 10 000X y 25 000X, por lo que se puede reconocer, que efectivamente, existe una aglomeración de partículas de tipo “rice”, las cuales presentaron un intervalo en su tamaño de diámetro equivalente de 579.32 ± 96 nm, para las presentes a 900°C.

Al incrementarse la temperatura de tratamiento térmico aplicada al depósito con el mismo sistema, la película mostró una mayor uniformidad en cuanto a la distribución de las partículas sobre la superficie y a lo largo de ella (Figura 24 y Figura 25). De igual manera, se muestran los depósitos de partículas con puntos libres de grietas, sin embargo siguen existiendo puntos con ausencia de partículas (Figura 26). A ésta temperatura (1000°C), las partículas forman distribuciones, que son separadas, eventualmente por espacios semi-circulares (Figura 24 y Figura 25), donde a pesar de que se encuentran aglomeradas, existe una distancia perceptible entre cada partícula, a diferencia de la película tratada a 900°C, es decir, se encuentran menos compactadas unas con otras pero distribuidas de igual forma sobre la superficie de todo el sustrato (ver, Figura 26 y Figura 27). Para ésta temperatura (1000°C), las partículas de tipo “rice” presentaron un tamaño de diámetro equivalente de 716.36 ± 123 nm.

Cabe mencionar, que el tamaño de partícula, se obtuvo mediante analizador de imágenes KLONK (Image Measurement), de acuerdo al cálculo de diámetro equivalente de cada perímetro medido en las imágenes a 10 000x, para el caso a 900°C y 1000°C del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$; además, de obtener su distribución normal para cada caso y su respectiva desviación estándar (ver, Figura 30).

Finalmente se realizaron mediciones de espesor de las películas mediante perfilometría de superficie de las películas obtenidas para el sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 0.5\text{Bi}^{3+}$ para las temperaturas de 1000°C y 900°C, por medio del perfilómetro.

Ésta técnica de caracterización, es una variante de la Microscopía de Fuerzas o SPM, que es cuando consideramos la interacción de una punta de diamante muy aguda con alguna superficie en el régimen repulsivo de fuerzas escaneando la superficie a analizar en una dimensión para obtener un perfil transversal del mismo. En éste caso, se midió el espesor de las muestras. Para ello, debe cubrirse una parte del sustrato por medio de una máscara, de tal forma que no se deposite material en esa área. En seguida, se obtiene un escalón que diferencia la región depositada y la que no, en consecuencia, la altura entre ambas es registrada por la aguja que pasa por ambas regiones en línea recta y se registran por medio de una computadora las posiciones verticales de la punta. Se obtiene un

promedio de al menos 10 mediciones, de las cuales se dedujo que el promedio de espesor es de $7.74\ \mu\text{m}$ para las muestras de 1000°C por lo tanto, estamos hablando de que se formaron películas de tipo “coating”.

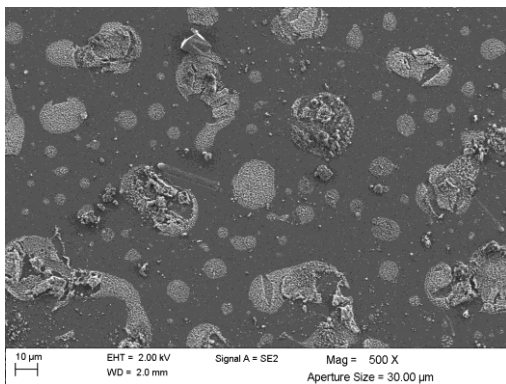


Figura 18. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 500X.

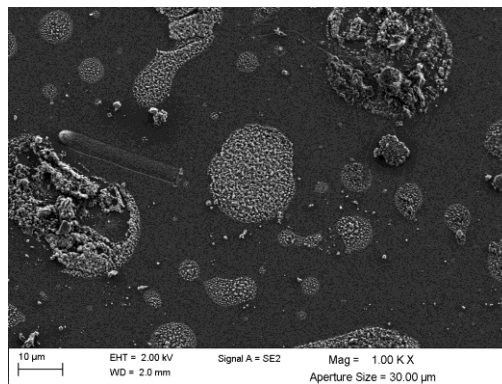


Figura 19. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 1000X.

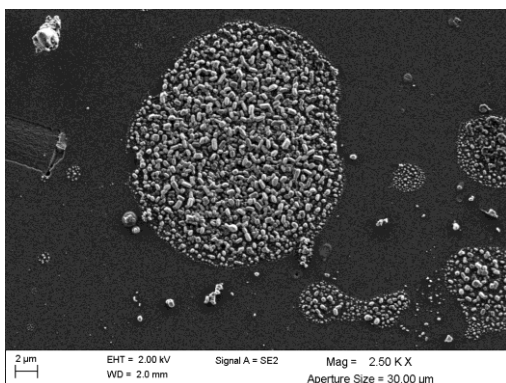


Figura 20. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 2500X.

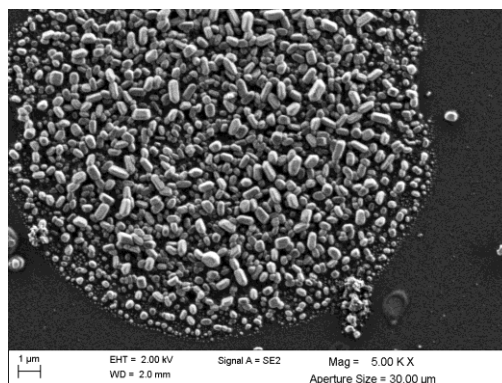


Figura 21. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 5000X.

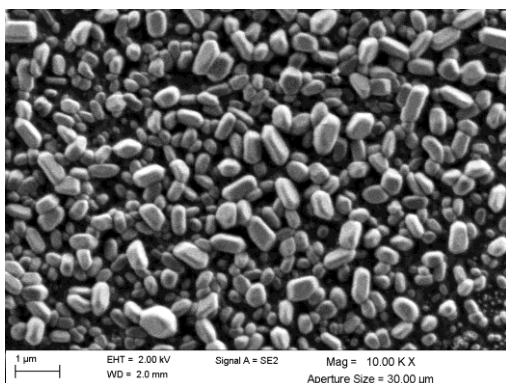


Figura 22. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 10000X.

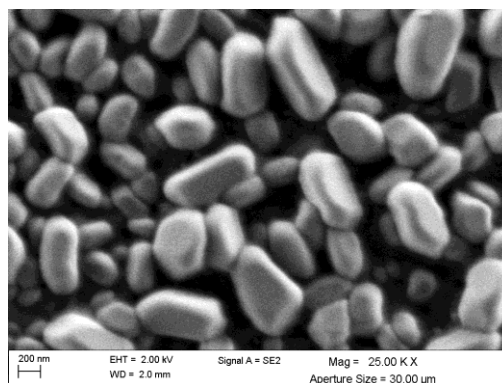


Figura 23. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 900°C , a 25000X.

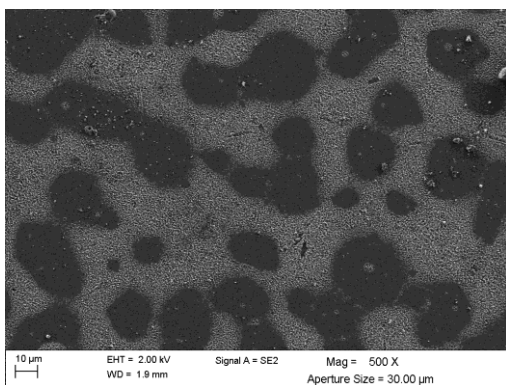


Figura 24. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 500X

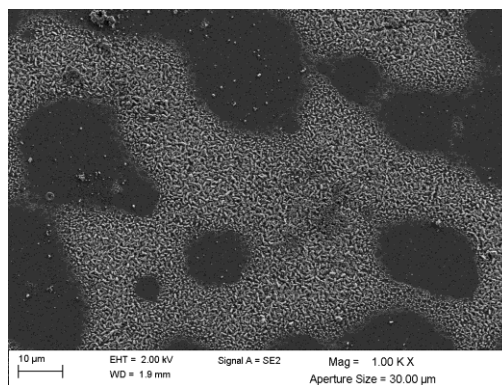


Figura 25. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 1000X

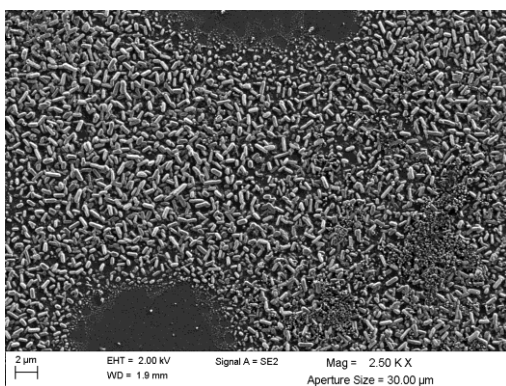


Figura 26. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 2500X

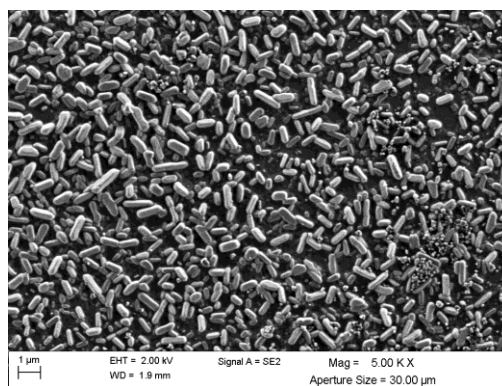


Figura 27. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 5000X

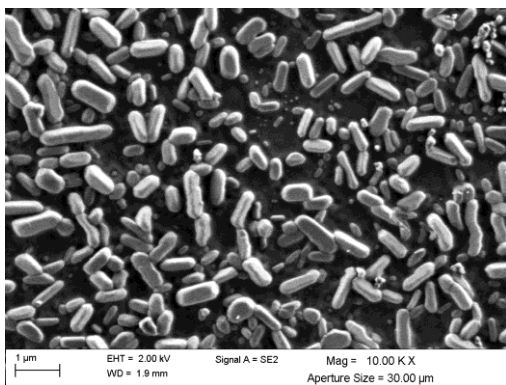


Figura 28. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 10000X

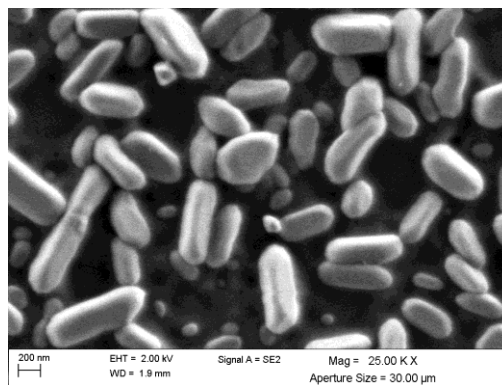


Figura 29. Micrografía de la película de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}$, 1.5Bi^{3+} a temperatura de depósito de 1000°C , a 25000X

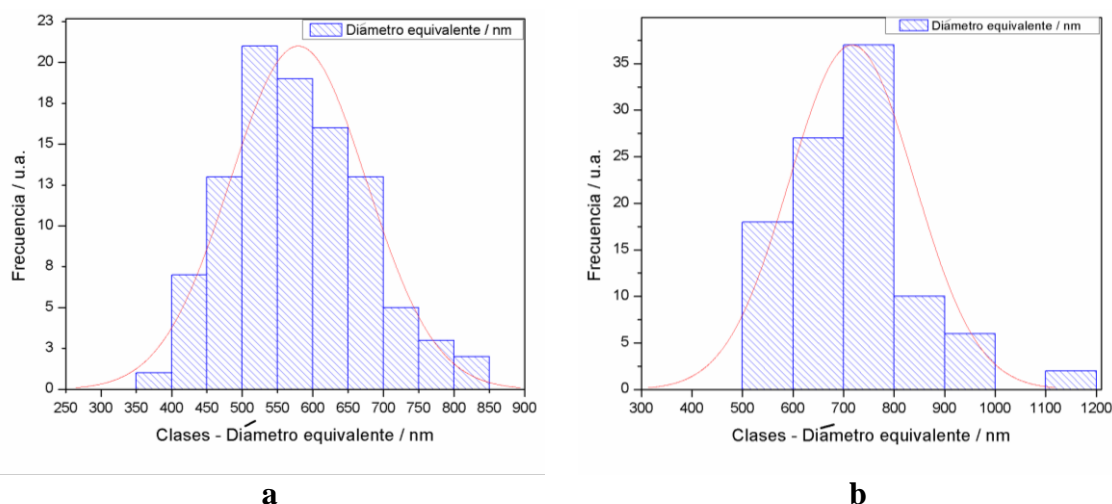


Figura 30. Distribución de diámetros equivalentes y distribución normal, de partículas obtenidas por analizador de imagen (KLONK-Image Measurement), para el sistema de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$, (a) 900°C y (b) 1000°C.

7.4 Propiedades fotoluminiscentes.

Las propiedades fotoluminiscentes de las películas se midieron a temperatura ambiente mediante un espectrofluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS5 con sistema óptico y lámpara de Xenón de 150 watts.

Para obtener mejor emisión, se determina la mejor longitud onda de excitación. Para ello, se obtuvo el espectro de excitación entre 200-500 nm, se puede ver que la mejor excitación ocurre en 300 nm, para una emisión en $\lambda_{em} = 620$ nm. La Figura 31 muestra el espectro de excitación correspondiente a la muestra con una película del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\% \text{ at. Eu}^{3+}, 1.5\% \text{ at. Bi}^{3+}$, tratada térmicamente a 1000°C y, en la cual se puede observar una banda amplia de los 230-270 nm centrada en 260 nm, la cual es relacionada a la transferencia de carga (CT, *charge transfer*) entre la matriz y la radiación incidente, producida a partir de la transición energética entre los iones del enlace metálico ($\text{Bi}^{3+} - \text{V}^{5+}$) para la posterior transferencia de energía hacia el Eu^{3+} (Chen, et al., 2010; Kang, et al., 2014; Li, Liu y Jiang, 2015). Además, se observó una banda amplia de 285-316 nm centrada en los 300 nm la cual se asigna a la absorción del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y la subsecuente transferencia de energía hacia el europio. A la fecha, existen diferencias de los modelos de transferencia propuestos entre la matriz y los iones dopantes. Para el caso de la transferencia de carga (TC) entre Eu-O, los autores coinciden en que se encuentran ~250-260 nm en los espectros de excitación (Yan y Su, 2007; Kang, et al., 2012). Así mismo, para la transferencia de carga entre $\text{O}^{2-} - \text{V}^{5+}$ con los grupos VO_4^{3-} , que a su vez transfieren energía hacia los iones Eu^{3+} , se han relacionado con las bandas ~200-350 nm por diversos autores (Chen, et al., 2010; Xu, et al., 2011; Li, Liu y Jiang, 2015) y, en el caso particular de Xu, Li et al. (2011), describe la transferencia de energía de los grupos VO_4^{3-} al Eu^{3+} como eficiente y la cual puede resumirse en tres pasos: 1) absorción de luz UV por los grupos

VO_4^{3-} . 2) La energía excitada es transferida a los iones Eu^{3+} después de que pasó energía migrante térmica a través de la subred de vanadato. 3) Desexcitación de iones Eu^{3+} que producen una emisión roja intensa.

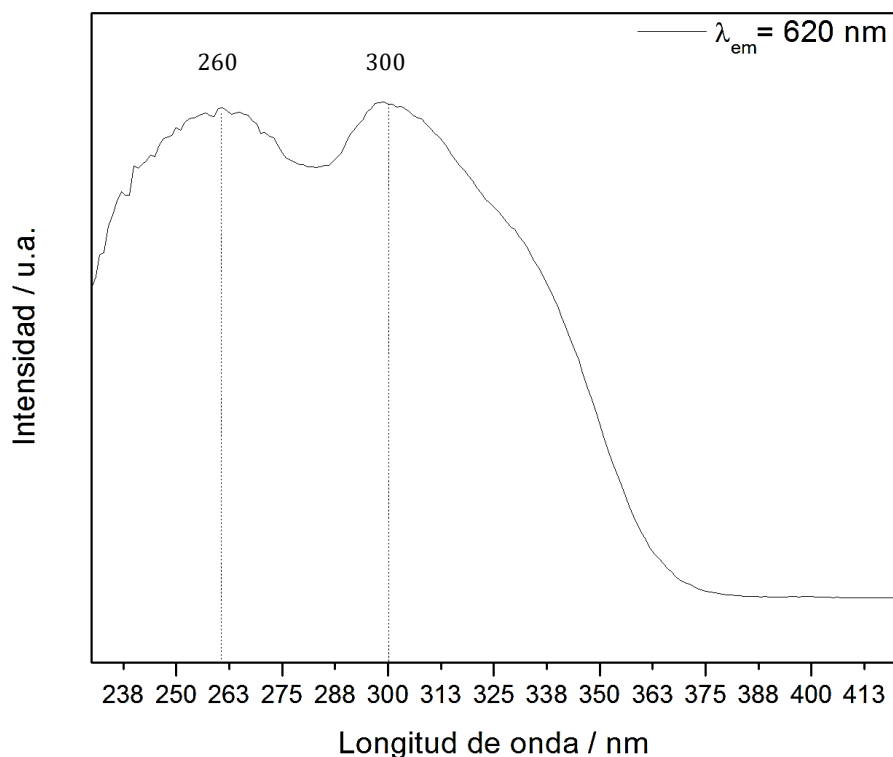


Figura 31. Espectro de excitación ($\lambda_{em} = 620$ nm) de una película de $LuVO_4$ con 2.5%at. Eu^{3+} y 1.5%at. Bi^{3+} tratada a 1000°C.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente (FL) de las películas depositadas y sensibilizadas por medio de bismuto, en la matriz de $LuVO_4:2.5Eu^{3+}, xBi^{3+}$ donde x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] y tratadas a 600, 700, 800, 900 y 1000°C, respectivamente. Así como los diagramas de cromaticidad característicos de las muestras con mejores emisiones.

En la Figura 32.a-e se muestran los espectros de emisión de las películas del sistema $LuVO_4:2.5Eu^{3+}, xBi^{3+}$, donde x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] bajo excitación a 300 nm. En todos los espectros se perciben las bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) las cuales son transiciones características del ion Eu^{3+} : 594- 617 nm, 619- 621 nm, 650, 700 nm, respectivamente (véase, Figura 32a), de los cuales el situado a 616 nm es el más intenso y corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y está atribuida a la ausencia de la simetría de inversión del Eu^{3+} que sustituye al Lu^{3+} en $LuVO_4$ y es aquel que tiene mayor emisión. Cuando el Eu^{3+} se acomoda en un punto con baja simetría (sin un centro de inversión), la

transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ domina en el espectro de emisión, esto va de acuerdo al mecanismo de generación de luminiscencia en el material. Es decir, primero se absorben fotones UV por el grupo vanadato dentro de la matriz y después se da una transferencia no radiativa de los iones de Eu^{3+} , para que al final regrese al estado base a través de una transición radiativa y que da como resultado una emisión fuerte en rojo (Krumpel, et al., 2009; Chen, et al., 2010; Xu, et al., 2011).

En la Figura 32b se presentan los espectros de emisión del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\% \text{at. Eu}^{3+}$. Los espectros muestran un claro incremento en la intensidad del pico presente en 616 nm que como ya se mencionó es el más prominente en todas las muestras, debido al incremento de temperatura de tratamiento de las películas, es decir, hay una clara influencia de la temperatura de cristalización del material en relación a la intensidad observada, cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, mayor intensidad de emisión presentó la muestra, debido principalmente al refinamiento de la estructura cristalina. Sin embargo, en ésta matriz no hubo incorporación del bismuto por lo que presentó una menor emisión que aquellas muestras que si lo tienen. Sin embargo, en ésta matriz no hubo incorporación del bismuto por lo que presentó una menor emisión que aquellas muestras que si lo tienen. (Santos, 2004)

En la Figura 32c se observan los espectros de emisión del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\% \text{at. Eu}^{3+}, 0.5\% \text{at. Bi}^{3+}$, los cuales nuevamente muestran las transiciones características del Eu^{3+} (antes citadas) y el incremento de su intensidad dependiendo de la temperatura de tratamiento, incluso no sólo incrementa el pico centrado en 616 nm sino también aquel que se encuentra localizado en 700 nm. En éste caso, la diferencia con el sistema sin bismuto (Figura 25b) es que, además de que existe transferencia de energía entre la radiación incidente y la matriz, es decir, absorción de radiación ultravioleta por parte de los grupos vanadato y su transferencia al europio; ahora existe transferencia de carga con los enlaces entre el bismuto y el vanadio, para posteriormente, transferir al europio, lo que deriva en una mayor intensidad de emisión de color rojo.

En la Figura 32d se muestran los espectros de emisión del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\% \text{at. Eu}^{3+}, 1.0\% \text{at. Bi}^{3+}$, los cuales se ven afectados nuevamente por un incremento de 0.5% más de bismuto. Los espectros mostraron un incremento en la intensidad de sus picos pertenecientes a las transiciones del Eu^{3+} (antes citadas), y donde el pico más intenso sigue situándose a 616 nm para la muestra tratada a 1000°C . Queda claro entonces, que la temperatura de cristalización influye el comportamiento de la emisión luminiscente, debido al incremento de la misma; para ilustrar lo anterior, el afinamiento de los picos es en gran medida debido a que la estructura está alineándose hacia un solo plano preferencial y el de menor energía de formación(200) (véase la sección, 7.1).

En la Figura 32e se muestran los espectros de emisión del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$. En este caso en específico, es la mayor concentración de bismuto con la que se trabajó durante la presente investigación y con la que mejores resultados se obtuvieron. Estas películas, fueron las que mostraron mayor emisión luminiscente, además de que a 900°C y 1000°C se presentaron las mejores emisiones de toda la investigación. Las películas de éste sistema, además de mostrar claramente las transiciones correspondientes al Eu^{3+} , presentan un incremento de intensidad en relación a la temperatura de tratamiento y los mecanismos de transferencia de energía entre los iones activadores de la luminiscencia.

Como ya se mencionó, las películas con mayor emisión fueron aquellas que tuvieron la mayor concentración de bismuto y tratadas térmicamente a 1000°C , como se muestra en la Figura 32a, donde se observa un compilado de todas aquellas películas que se encuentran a ésta temperatura, pero a diferentes concentraciones atómicas (0, 0.5, 1.0 y 1.5) de Bismuto.

La influencia del contenido de Bi^{3+} en la luminiscencia del Eu^{3+} puede ser observada en la Figura 33. En ellas se considera, la relación de intensidad contra concentración y la temperatura de tratamiento térmico. Para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5], bajo tratamiento térmico de $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ (Figura 33a) y la relación de intensidad contra concentración del sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y 1.5% at. Bi^{3+} , bajo tratamiento térmico de 1000°C (Figura 33b).

En la Figura 33a se puede observar de una manera más clara la influencia de incrementar la temperatura de tratamiento de las películas, así como la concentración. Es decir, en los casos donde la intensidad disminuye, el contenido de bismuto también lo hace, probablemente a que se pierde energía como resultado de la migración de electrones de Bi^{3+} en *sitios de extinción luminiscente* ("*quenching sites*"). En cuanto a la influencia de la temperatura en la emisión, se puede observar en la Figura 33b que la emisión incrementa de forma considerable, lo cual puede ser explicado en conjunto con la Figura 17, donde se relaciona una mejor cristalización del material a partir de los 700°C , esto deriva entonces un alineamiento estructural de las películas, reducción del tamaño de cristalita, lo que resulta en la disminución de la dispersión de las emisiones y por ello se obtienen patrones de difracción más refinados (Kang, et al., 2014).

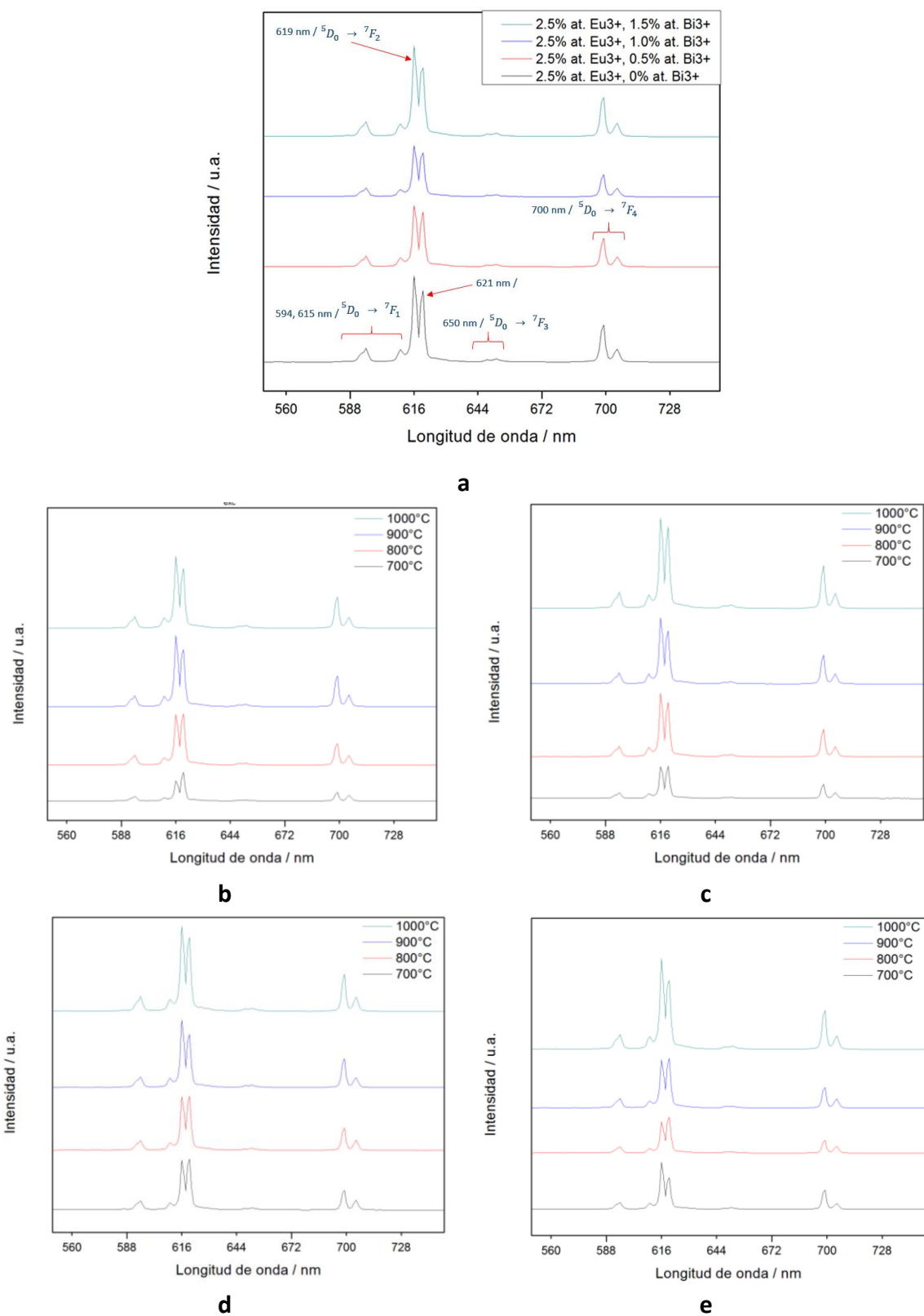
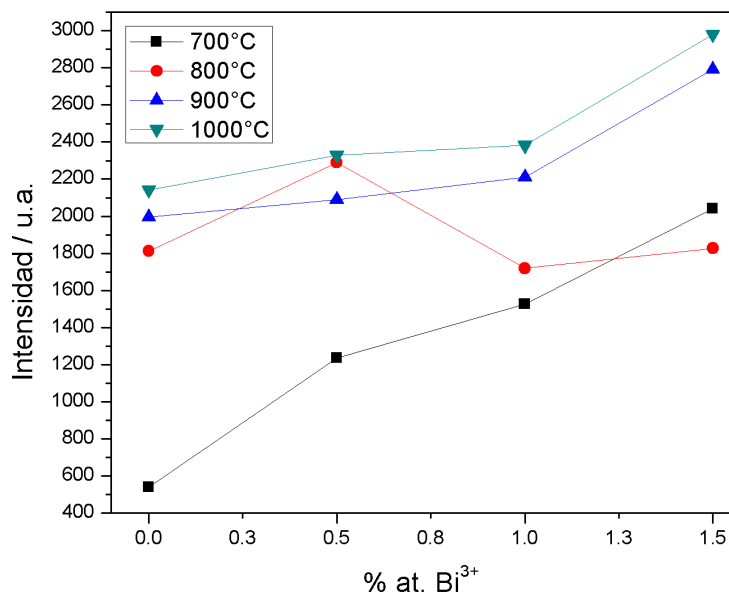
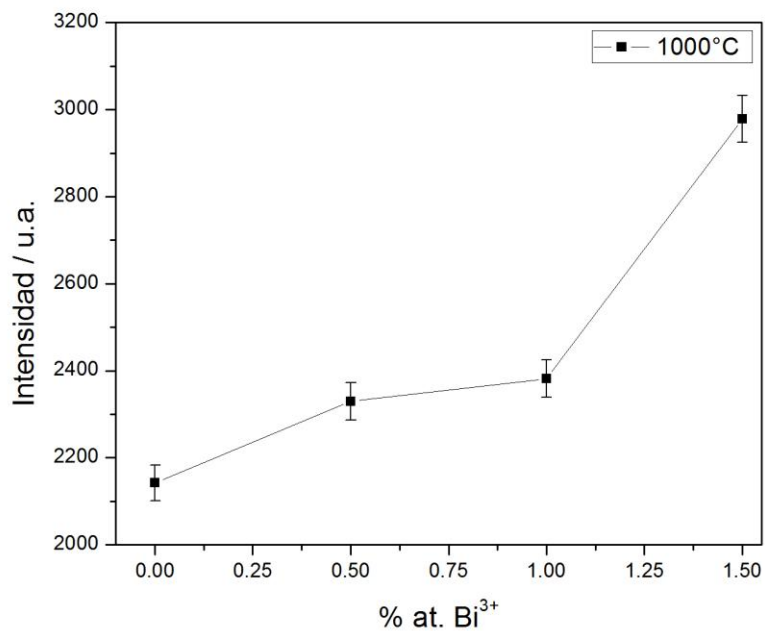


Figura 32. (a) Espectros de emisión ($\lambda_{exc}=300$ nm) de películas del sistema LuVO₄ con 2.5% de Eu³⁺y x% at. Bi³⁺ [X=0, 0.5, 1 y 1.5], bajo tratamiento térmico de 1000°C, 3 h; **Espectros de emisión** ($\lambda_{exc}=300$ nm) de películas del sistema LuVO₄ con 2.5% de Eu³⁺y xBi³⁺ %at. [X=(0,b); (0.5,c); (1,d) y (1.5,e)], bajo diferentes tratamientos térmicos de 700-1000°C / 3hrs .



a



b

Figura 33. (a) Estudio de relación de intensidad contra concentración para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5], bajo tratamiento térmico de 700-1000°C y $\lambda_{\text{em}} = 620$ nm. (b) Estudio de relación de intensidad contra concentración sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y 1.5% at. Bi^{3+} , bajo tratamiento térmico de 1000°C y $\lambda_{\text{em}} = 620$ nm.

Debido a que los resultados para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y 1.5% at. Bi^{3+} de 700-100°C /3hrs de tratamiento térmico fueron los que presentaron la mejor emisión, se obtuvieron los diagramas de cromaticidad (Comission Internationale de l'Éclairage, CIE) correspondientes (Figura 34), junto a su coordenada correspondiente y su luminancia (indica la cantidad de flujo luminoso que el ojo percibe desde un punto específico) se muestran en la Tabla 6.

Cada punto marcado en la Figura 34 muestra una concentración diferente de las películas sintetizadas. El punto A pertenece al sistema LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , es decir, las muestras que no tienen bismuto presente en su estructura, si bien su intensidad fotoluminiscente es de 6.86×10^3 u.a. y su color es el más cercano a un rojo intenso de todos los sistemas, su intensidad de emisión no es la mejor (véase, Figura 32). En seguida, podemos observar en el punto B al sistema LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 0.5 at. % Bi^{3+} , el cual muestra una intensidad fotoluminiscente de 5.488×10^3 u.a., es decir, se redujo respecto al que no tiene contenido de bismuto y además su coordenada se alejó, aunque no significativamente, del color rojo. Después, puede observarse el sistema LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 1.0% at. Bi^{3+} , el cual está identificado con la letra C, ésta concentración ha demostrado que no tiene la mejor intensidad de emisión, tampoco presenta el color rojo más puro de emisión y su luminancia (4.7×10^3) es baja comparada con los demás sistemas. Finalmente podemos identificar el sistema LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 1.5 at. % Bi^{3+} con una intensidad fotoluminiscente de 8.096×10^3 u.a., es decir, es la mejor comparada con los demás sistemas, además no se aleja significativamente del color rojo intenso y ha demostrado tener la mejor emisión luminiscente de todos los sistemas (Figura 32).

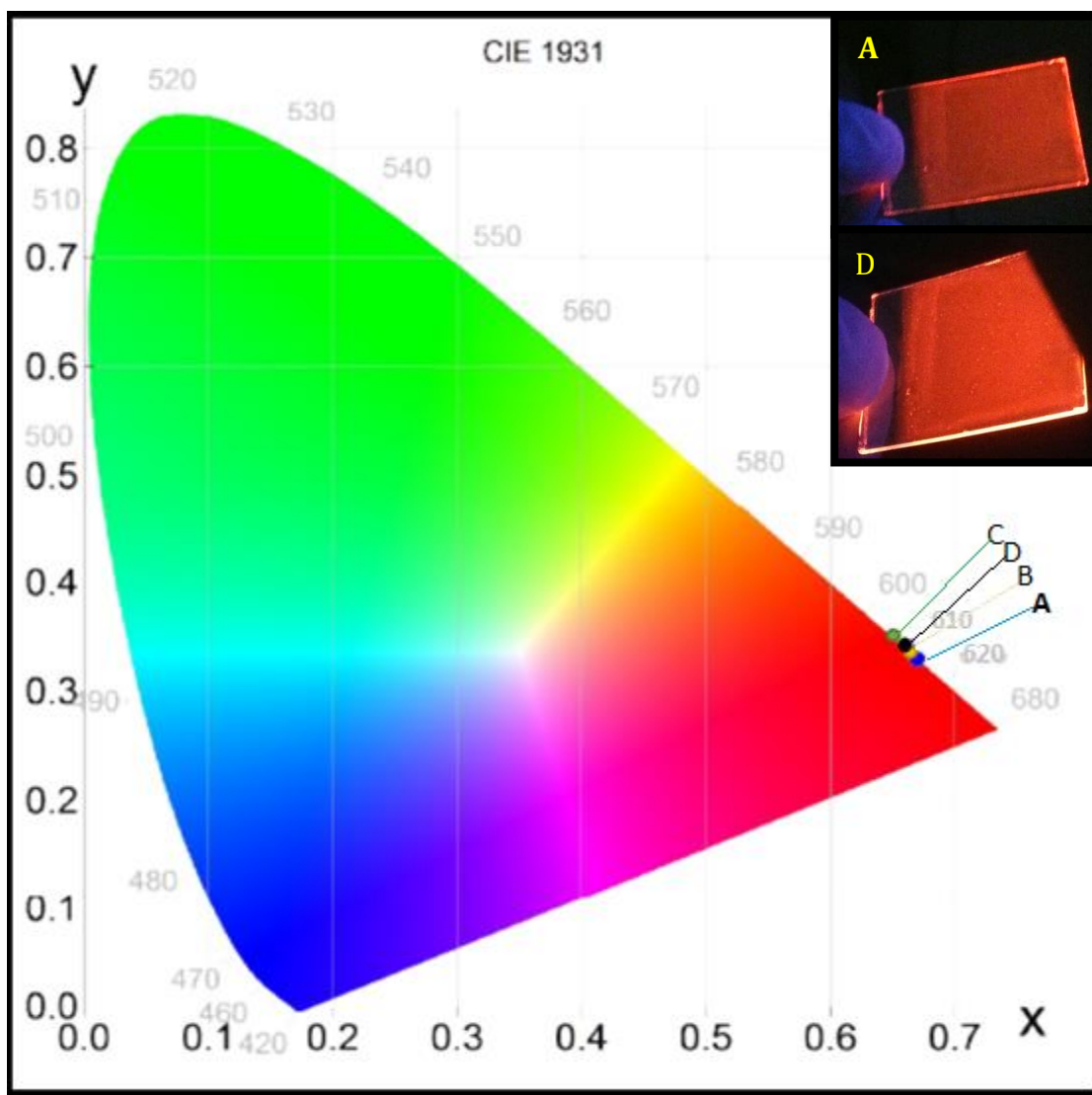


Figura 34. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [$X=(0, A)$; $(0.5, B)$; $(1.0, C)$ y $(1.5, D)$]

Tabla 6 Relación de color con diagrama de cromaticidad, coordenada e intensidad fotoluminiscente.

ID/Concentración	Coordenadas X, Y	I (u.a.)
A / LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+}	0.66990, 0.32986	6.86×10^3
B / LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 0.5 at. % Bi^{3+}	0.66144, 0.33826	5.488×10^3
C / LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 1.0 at. % Bi^{3+}	0.65995, 0.33974	4.7×10^3
D / LuVO_4 : 2.5 at. % Eu^{3+} , 1.5 at. % Bi^{3+}	0.66024, 0.33945	8.096×10^3

8 Discusión de resultados

Se lograron sintetizar películas de los sistemas LuVO_4 con 2.5% de Eu^{3+} y x% at. Bi^{3+} [$X=0, 0.5, 1$ y 1.5] por medio del método Sol-gel, utilizando la técnica de inmersión (*dip coating*), con propiedades luminiscentes, las cuales pueden tener diversas aplicaciones en la optoelectrónica, así como en dispositivos de iluminación.

La síntesis de los soles estables que contienen al sistema LuVO_4 se logró obtener gracias al seguimiento de una planeación de experimentos que concierne el estudio de dos rutas posibles de procesamiento a partir del uso de lutecio en forma de acetato y nitrato como precursores. Con anterioridad, se habían logrado obtener óxido de lutecio para la incorporación de europio por medio de nitratos y habían resultado de manera satisfactoria (Zhang, et al., 2011; Tu, et al., 2011; Kang, et al., 2014; Golyeva, et al., 2015). Sin embargo, en el presente trabajo, el vanadato de lutecio, no pudo ser obtenido por medio de precursores en forma de nitratos, debido a la estabilidad de los iones de Lu presentes en los solventes elegidos. Por una parte, ocupamos el precursor de lutecio en forma de acetato, el cual tienen la capacidad de descomponerse fácilmente, en caso de contaminaciones posteriores y en consecuencia, fue posible estabilizar el sol de forma más sencilla, inclusive gastando menos energía en el proceso. También, se logró estabilizar el sol por efecto de agregar gota a gota, cada una de las soluciones y encontrar el correcto estabilizador, en este caso dietilenglicol. Por lo tanto, el hecho de agregar gota a gota demuestra que la cinética tiene un papel muy importante en la reacción de formación del sol, y que seguramente pueden existir otras especies iónicas en el sistema, cuya formación no permitirá la obtención de un sol estable. En consecuencia, se requiere demostrar estas observaciones con un estudio específico acerca de las especies iónicas formadas durante esta etapa, el cual, al no existir datos termodinámicos de los componentes involucrados, será necesario realizar en primera instancia experimentalmente. Así mismo, se observa que la concentración de alcoholes agregados (etanol y acetilacetona), su correcta disolución por medio del uso de ácidos (cítrico y nítrico), afectan la velocidad de reacción y estabilidad del sol; incluso, debido a que no existe información para la obtención de películas delgadas de éste sistema, la síntesis establecida, debe de considerarse como un resultado experimental exitoso. En consecuencia, se llevaron a cabo múltiples experimentos, relacionados con la adherencia y apariencia de las películas, así como el efecto de usar diferentes tipos de alcoholes o agentes surfactantes, para obtener una buena densificación de las películas y tamaño de partículas, bajo diferentes tratamientos térmicos. Finalmente, como análisis, es claro que la cinética de la reacción, juega un papel importante en las reacciones Sol-gel de polimerización, ya que al tener que agregar controladamente los precursores y

modificadores, el sistema luminiscente puede o no desestabilizarse, por efecto de la formación de otras especies en el sistema.

Analizando la composición química por medio de espectroscopía infraroja. Es importante mencionar que en todas las muestras, a partir de aproximadamente 700 °C, los grupos funcionales orgánicos, provenientes de los diferentes precursores de los sistemas, han sido completamente eliminados, lo cual tiene dos repercusiones importantes: en primer lugar, debido a que la eliminación ha sido completa, todos los procesos luminiscentes serán consecuencia únicamente de la matriz sintetizada y de los diversos contenidos de los dopantes. Por otro lado, los resultados muestran, que la evolución química de los sistemas cerámicos, no se ve afectada por la presencia de los iones dopantes, ni del contenido específico del mismo, por lo que es posible asumir, que las reacciones de polimerización Sol-gel, son únicamente función de la formación de enlaces Lu-O y V-O.

En cuanto a la estructura de las películas, si bien los difractogramas obtenidos mediante DRX cambiaban en cuanto a la intensidad de los picos, no así los picos característicos de la estructura, en especial uno de los picos con mayor intensidad pertenecientes a la estructura de vanadato de lutecio que se encuentra centrado $\sim 20-25^\circ$, el cual muestra claramente que la estructura poco a poco se orientaba hacia la dirección (200), conforme se incrementaban las temperaturas de tratamiento y poco a poco desaparecían los otros picos correspondientes a la estructura del vanadato de lutecio, ver Figura 16. Es importante mencionar que el hecho de que las películas se orienten en dicho plano, que es el de menor energía, puede estar relacionado con la cinética de la estructuración del sistema. También, se analizó la disminución del tamaño de cristal, por lo tanto, es posible relacionar la modificación de la estructura cristalina del material y la intensidad de cada muestra, es decir, si bien la estructura del material luminiscente es el mismo en todas las muestras, la intensidad se incrementa como resultado de la disminución del espesor de la cristalita. Así mismo, podemos obtener el *coeficiente de texturizado*, que nos da como resultado, si existen cambios en el acomodo de los cristales, del material depositado, en la superficie del sustrato. En cuanto al coeficiente de texturizado, según los valores observados en la Tabla 5, no existen cambios entre muestras, por lo tanto, no es un factor que afecte la intensidad de emisión en cada muestra.

La morfología de las películas mostró que se obtienen formaciones de partículas parecidas a redes a lo largo de la superficie, y que estas morfologías no se encuentran uniformemente distribuidas en la superficie, tal como se ha visto en otros trabajos (Morales Ramírez, et al., 2014), sin embargo, los resultados luminiscentes demuestran que la emisión se lleva a cabo a lo largo de toda la superficie, lo que permite plantear la hipótesis de que las morfologías observadas probablemente se repiten en tamaños más pequeños, por lo que es necesario realizar análisis a una mayor resolución.

Los soles que fueron sintetizados en la presente investigación, requieren de que la síntesis sea controlada constantemente, el uso de cualquier recipiente o reactivo contaminado e incluso el uso de algún precursor con humedad, afecta considerablemente la síntesis de las soluciones. La reacción que se lleva a cabo por ésta solución en la primera etapa, que es conseguir de manera separada una solución con nuestra matriz, es decir, con presencia de grupos Lu-VO_4 y en otra solución la incorporación de dopantes, es completamente exotérmica y requiere que se le proporcione energía a la misma para que exista una incorporación total de todos los reactivos. Sin embargo, pasado éste momento cualquier forma de energía, inclusive una agitación vigorosa, provoca que nuestros soles se desestabilicen y dejen de ser útiles para hacer depósitos, en la segunda etapa debemos tener agitaciones lentas y no permitir cualquier forma de transferencia de calor hacia los soles.

Se sabe que en sistemas de codopaje Eu-Bi, existen tres posibilidades: que se puedan observar las emisiones de ambos iones, que uno sensibilice al otro o que entre ambos exista un proceso de quenching que minimice el rendimiento. El estudio luminiscente permite concluir que el Bi, en el sistema analizado, efectivamente actúa como sensibilizador del Eu, es decir, que aumenta la intensidad luminiscente de dicha emisión, por lo cual se concluye que existe un mecanismo de transferencia de energía de los iones vanadato, a los iones bismuto y de ahí a los iones Eu.

La síntesis de películas luminiscentes con alta emisión en la región roja del espectro visible usando como matriz al LuVO_4 , es un tema de estudio que no se ha llevado a cabo, existen artículos relacionados con la síntesis de partículas en forma de polvos por métodos que requieren temperaturas mayores o ambientes controlados por equipos costosos (hidrotermal, “self-sacrificing templated route”, precipitación química, etc.) (Krumpel, et al., 2009; Dolinskaya, et al., 2013; Kang, et al., 2014; Morales Ramírez, et al., 2014). Por lo que, éste trabajo aporta nuevos datos a la investigación del sistema de ortovanadatos y tierras raras, empleados como materiales luminiscentes. El primero, se trata de un sistema de soporte de iones que emiten luz a partir de la excitación con una fuente electromagnética de luz UV, el cual puede ser empleado en múltiples aplicaciones en la óptica, microscopía y nuevos dispositivos electrónicos o de iluminación. El segundo, la síntesis de éstos sistemas, se ha enfocado en la obtención de polvos y no en depósitos en forma de películas, lo cual podría ayudar a que su uso se extienda. Tercero, generalmente se ha estudiado éste sistema en presencia de Eu^{3+} , sin embargo aquellos trabajos donde existe codopaje, son escasos.

9 Conclusiones

Se logró sintetizar películas delgadas del sistema $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, x\text{Bi}^{3+}$, x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5], a diferentes concentraciones de bismuto, por medio de síntesis Sol-gel y el método de inmersión (dip-coating), con alto grado de homogeneidad, transparentes y libres de fracturas.

Se obtuvieron soles estables por 2 semanas con la metodología empleada.

La evolución de los enlaces presentes en las películas mostraron que a partir de los 700°C comienza el proceso de cristalización y a partir de los 800°C las soluciones ya no contienen alcoholes y se puede tener una estructura libre de grupos O-H, C-C o (-COOH) como consecuencia del uso de los precursores empleados (acetatos y nitratos).

La estructura de las películas fue determinada por difracción de rayos X, donde se pudo observar que a temperaturas menores a 700°C no existe aún una estructura cristalina, y que esta empieza a aparecer a partir de los 800 °C. Así mismo, conforme la temperatura aumenta, se observa el incremento en la intensidad de los picos, donde al ser comparados con cartas de difracción, se presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial $I4_1/amd$ y con los parámetros de red $a(7.01\text{\AA})$, $b(7.01\text{\AA})$ y $c(6.19\text{\AA})$, de acuerdo con la carta de la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database): '*Lutetium Vanadium Oxide*' con número 01-072-0270.

La caracterización morfológica se determinó por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), se obtuvieron micrografías de las películas donde se logra observar redes de partículas en forma tipo arroz, lo cual provoca que exista rugosidad en las películas. A temperaturas de 1000°C las partículas se ven ligeramente menos aglomeradas lo que ayuda a que exista una mejor emisión luminiscente.

Las propiedades luminiscentes de las películas se evaluaron mediante la obtención de espectros de emisión fotoluminiscente (FL). Se observó, que aquellas muestras con concentraciones de $\text{LuVO}_4:2.5\text{Eu}^{3+}, 1.5\text{Bi}^{3+}$ a 900°C y 1000°C, presentaron las mejores emisiones luminiscentes bajo una longitud de onda de excitación de 300 nm y donde se percibieron las transiciones características del Eu^{3+} , presentándose picos $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) localizados en 594- 615 nm, 619- 621 nm, 650, 700 nm, respectivamente. El pico en 616 nm es el más intenso. Se determinó que debe de existir un mecanismo de transferencia de energía entre los iones Bi y los iones Eu, puesto que la emisión roja de este último aumenta por la presencia de los primeros.

Para concluir, se logró sintetizar películas con alta emisión luminiscente gracias a la incorporación de Eu^{3+} , mediante una técnica empleada vastamente como lo es Sol-gel (dip-coating) y se demostró la influencia en la intensidad de emisión roja, debido a la incorporación de los iones de Bi^{3+} , el tratamiento térmico de los sustratos con películas adheridas y la transferencia de energía de la matriz con el bismuto hacia el europio.

10 Referencias

- Ahmed, S.M., Szymanski, P., El-Sayed, M.A., Badr, Y. and El-Nadi, L.M., 2015. The photoluminescence properties of undoped & Eu-doped ZnO thin films grown by RF sputtering on sapphire and silicon substrates. *Applied Surface Science*, 359, pp.356-363.
- Ali Fatima, A., Devadason, S. and Mahalingam, T., 2014. Structural, luminescence and magnetic properties of Mn doped ZnO thin films using spin coating technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (8), pp.3466-3472.
- Armstrong, P.R., Mah, M.L., Kim, S.S. and Talghader, J.J., 2014. Thermoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ thin films deposited by electron beam evaporation. *Journal of Luminescence*, 148, pp.225-229.
- Belik, A.A., Takano, M., Boguslavsky, M.V., Stefanovich, S.Y. and Lazoryak, B.I., 2005. New Noncentrosymmetric Vanadates $\text{Sr}^9\text{R}(\text{VO}_4)^7$ (R = Tm, Yb, and Lu): Synthesis, Structure Analysis, and Characterization. *Chemistry of Materials*, 17 (1), pp.122-129.
- Binder, K. and Kob, W., 2011. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific.
- Borlaf, M., Caes, S., Dewalque, J., Colomer, M.T., Moreno, R., Cloots, R. and Boschini, F., 2014. Effect of the RE (RE = Eu, Er) doping on the structural and textural properties of mesoporous TiO_2 thin films obtained by evaporation induced self-assembly method. *Thin Solid Films*, 558, pp.140-148.
- Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 2013. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Science.
- Buczko, K. and Karbowiak, M., 2013. Colour-tuneable double-layer polymeric films doped with lanthanide β -diketonate complexes. *Journal of Luminescence*, 143, pp.241-253.
- Carter, C.B. and Norton, M.G., 2007. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer.
- Černigoj, U., Štangar, U.L., Trebše, P., Krašovec, U.O. and Gross, S., 2006a. Photocatalytically active TiO_2 thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 495 (1-2), pp.327-332.
- Černigoj, U., Štangar, U.L., Trebše, P., Krašovec, U.O. and Gross, S., 2006b. Photocatalytically active TiO_2 thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 495 (1-2), pp.327-332.

Che, P., Meng, J. and Guo, L., 2007. Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol-gel process. *Journal of Luminescence*, 122-123, pp.168-171.

Chen, D., Yu, Y., Huang, P., Lin, H., Shan, Z., Zeng, L., Yang, A. and Wang, Y., 2010. *Color-tunable luminescence for Bi³⁺/Ln³⁺:YVO₄ (Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) nanophosphors excitable by near-ultraviolet light* : - Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry. (-28) pp.- 7775.

Chen, R., Pagonis, V. and Lawless, J.L., 2010. *Thermally and Optically Stimulated Luminescence : A Simulation Approach (1)*. [e-book] Hoboken, GB: Wiley. Available through: ebrary
<<http://site.ebrary.com/lib/uam/docDetail.action?docID=10510489&ppg=24>>.

Chen, Z., Wang, X., Zhang, F., Noda, S., Saito, K., Tanaka, T., Nishio, M. and Guo, Q., 2016. Temperature dependence of luminescence spectra in europium doped Ga₂O₃ film. *Journal of Luminescence*, 177, pp.48-53.

Daldosso, M., Sokolnicki, J., Kepinski, L., Legendziewicz, J., Speghini, A. and Bettinelli, M., 2007. Preparation and optical properties of nanocrystalline Lu₂O₃:Eu³⁺ phosphors. *Journal of Luminescence*, 122-123 (0), pp.858-861.

Debnath, R., Nayak, A. and Ghosh, A., 2007a. On the enhancement of luminescence efficiency of Y₂O₃:Eu³⁺ red phosphor by incorporating (Al³⁺, B³⁺) in the host lattice. *Chemical Physics Letters*, 444 (4-6), pp.324-327.

Dey, R., Pandey, A. and Rai, V.K., 2014. The Er³⁺-Yb³⁺ codoped La₂O₃ phosphor in finger print detection and optical heating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128 (0), pp.508-513.

Dolinskaya, Y.A., Kolesnikov, I.E., Kurochkin, A.V., Man'shina, A.A., Mikhailov, M.D. and Semench, A.V., 2013. Sol-gel synthesis and luminescent properties of YVO₄: Eu nanoparticles. *Glass Physics and Chemistry*, 39 (3), pp.308.

Ekambaram, S. and Patil, K.C., 1995. Synthesis and properties of rare earth doped lamp phosphors. *Bulletin of Materials Science*, 18 (7), pp.921-930.

Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C.R. and Schmidt, P.J., 2003. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, 13 (7), pp.511-516.

Fu, J., Xie, W., Hu, W., Zou, L., Qin, N. and Bao, D., 2014. Structure and photoluminescent properties of (200)-oriented Eu-doped CeO₂ thin films fabricated on fused silica substrates by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 573, pp.100-106.

Furukawa, S., Shono, H., Mutai, T. and Araki, K., 2014. Colorless, Transparent, Dye-Doped Polymer Films Exhibiting Tunable Luminescence Color: Controlling the Dual-

Color Luminescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridine Derivatives with the Surrounding Matrix. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (18), pp.16065-16070.

Gaft, M., Reisfeld, R. and Panczer, G., 2015. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer International Publishing.

Gil-Rostra, J., Ferrer, F.J., Martín, I.R., González-Elipe, A.R. and Yubero, F., 2016. Cathode and ion-luminescence of Eu:ZnO thin films prepared by reactive magnetron sputtering and plasma decomposition of non-volatile precursors. *Journal of Luminescence*, 178, pp.139-146.

Golyeva, E.V., Tolstikova, D.V., Kolesnikov, I.E. and Mikhailov, M.D., 2015. Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺ nanopowders. *Journal of Rare Earths*, 33 (2), pp.129-134.

González-Rivera, Y.A., Cervantes-Juárez, E., Aquino-Meneses, L., Lozada-Morales, R., Jiménez-Sandoval, S., Rubio-Rosas, E., Agustín-Serrano, R., de la Cerna, C., Reyes-Cervantes, E., Zelaya Angel, O., Tomas, S.A., Rodriguez-Melgarejo, F. and Palomino-Ovando, M., 2014. Photoluminescence in Er-doped V₂O₅ and Er-doped CdV₂O₆. *Journal of Luminescence*, 155 (0), pp.119-124.

Gu, F., Wang, S.F., Lü, M.K., Cheng, X.F., Liu, S.W., Zhou, G.J., Xu, D. and Yuan, D.R., 2004. Luminescence of SnO₂ thin films prepared by spin-coating method. *Journal of Crystal Growth*, 262 (1-4), pp.182-185.

Han, S.D., Khatkar, S.P., Taxak, V.B., Sharma, G. and Kumar, D., 2006. Synthesis, luminescence and effect of heat treatment on the properties of Dy³⁺-doped YVO₄ phosphor. *Materials Science and Engineering: B*, 129 (1-3), pp.126-130.

Hara, H., Takeshita, S., Isobe, T., Sawayama, T. and Niikura, S., 2013. A unique photofunction of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ nanophosphor: Photoluminescent indication for photochemical decomposition of polyurethane. *Materials Science and Engineering: B*, 178 (5), pp.311-315.

Hench, L.L. and West, J.K., 1990. The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90 (1), pp.33-72.

Hong, J., Zhang, Z., Cong, C. and Zhang, K., 2007. Energy transfer from Bi³⁺ sensitizing the luminescence of Eu³⁺ in clusters embedded into sol-gel silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (24-25), pp.2431-2435.

Jayaramaiah, J.R., Lakshminarasappa, B.N. and Nagabhushana, K.R., 2015. Luminescence performance of europium-doped yttrium oxide thin films. *Journal of Luminescence*, 157, pp.63-68.

- Jung, M.K., Park, W.J. and Yoon, D.H., 2007. Photoluminescence characteristics of red phosphor Eu^{3+} , Sm^{3+} co-doped Y_2O_3 for white light emitting diodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126 (1), pp.328-331.
- Kang, J.H., Lee, D.C., Yun, S.J. and Jeon, D.Y., 2012. Photoluminescence characteristics of Bi^{3+} - sensitized $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor.
- Kang, F., Peng, M., Zhang, Q. and Qiu, J., 2014. Abnormal Anti-Quenching and Controllable Multi-Transitions of Bi^{3+} Luminescence by Temperature in a Yellow-Emitting $\text{LuVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ Phosphor for UV-Converted White LEDs. *Chemistry ? A European Journal*, 20 (36), pp.11522-11530.
- Kistler, S.S., 1931. Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of physical chemistry*, 36 (1), pp.52-64.
- Klausch, A., Althues, H., Freudenberg, T. and Kaskel, S., 2012. Wet chemical preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp. *Thin Solid Films*, 520 (13), pp.4297-4301.
- Krumpel, A.H., Kolk, E.v.d., Cavalli, E., Boutinaud, P., Bettinelli, M. and Dorenbos, P., 2009. Lanthanide 4f-level location in $\text{AVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{A} = \text{La, Gd, Lu}$) crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (11), pp.115503.
- Kuisheng, Y., Fang, Z., Rina, W., Hansheng, L. and Xiyan, Z., 2006. Upconversion Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} Nano-Powder by Sol-Gel Method. *Journal of Rare Earths*, 24 (1, Supplement 1), pp.162-166.
- Kumar, Y., Pal, M., Herrera, M. and Mathew, X., 2016. Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y_2O_3 nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties. *Optical Materials*, 60, pp.159-168.
- Kwok, H.L., 1997. *Electronic Materials*. PWS Publishing Company.
- Lakshmanan, A., 2008. *Luminescence and Display Phosphors*. [e-book] New York, US: Nova. Available through: ebrary
<<http://site.ebrary.com/lib/uam/docDetail.action?docID=10671152&ppg=1>>.
- Lee, B. and Komarneni, S., 2005. *Chemical Processing of Ceramics, Second Edition*. CRC Press.
- Leroy, C.M., Cardinal, T., Jubera, V., Aymonier, C., Treguer-Delapierre, M., Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C., Viana, B. and Pellé, F., 2013. Luminescence properties of ZrO_2 mesoporous thin films doped with Eu^{3+} and Agn. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, pp.123-130.
- Li, D., Liu, C. and Jiang, L., 2015. Luminescent $\text{LuVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Sm, Dy, Er}$) hollow porous spheres for encapsulation of biomolecules. *Optical Materials*, 48, pp.18-24.

LI, F., LIU, H., WEI, S., SUN, W. and YU, L., 2013. Photoluminescent properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} codoped Gd_2O_3 nanowires and bulk materials. *Journal of Rare Earths*, 31 (11), pp.1063-1068.

LI, L., CAO, X., ZHANG, Y. and GUO, C., 2012. Synthesis and upconversion luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2), pp.373-379.

Li, L., Lin, H., Zhao, X., Wang, Y., Zhou, X., Ma, C. and Wei, X., 2014. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence in Yb^{3+} , Tm^{3+} co-doped Lu_2O_3 nanophosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 586 (0), pp.555-560.

Li, R., Gai, S., Wang, L., Wang, J. and Yang, P., 2012. Facile synthesis and multicolor luminescent properties of uniform $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) nanospheres. *Journal of colloid and interface science*, 368 (1), pp.165-171.

Li, Y.Q., Delsing, A.C.A., de With, G. and Hintzen, H.T., 2005. Luminescence Properties of Eu^{2+} -Activated Alkaline-Earth Silicon-Oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_2\cdot\delta\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): A Promising Class of Novel LED Conversion Phosphors. *Chemistry of Materials*, 17 (12), pp.3242-3248.

Li, Y. and Pan, Y., 2013. Influence of Yb^{3+} doping concentration on upconversion luminescence of Er^{3+} in Lu_2O_3 phosphor. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124 (21), pp.5131-5134.

Lince, J.R., 1990. MoS_2 - xOx solid solutions in thin films produced by rf-sputter-deposition. *Journal of Materials Research*, 5 (4), pp.8955.

Liu, X., Hu, X., Miao, H., Zhang, G., Mu, J., Han, T. and Zhang, D., 2016. $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ hollow spheres luminescence downconversion property optimize anti-reflective coatings for solar cells. *Solar Energy*, 134, pp.45-51.

Liu, Z. and Li, Y., 2008. Sol-gel synthesis and luminescence property of $\text{ZnO}:(\text{La},\text{Eu})\text{Cl}$ nanocomposite thin films. *Thin Solid Films*, 516 (16), pp.5557-5561.

Lu, Y.M., Li, X.P., Su, S.C., Cao, P.J., Jia, F., Han, S., Zeng, Y.X., Liu, W.J. and Zhu, D.L., 2014. The effect of O_2 partial pressure on the photoluminescence of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Luminescence*, 152, pp.254-257.

Martín, J.M.A., 1993. *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización* ilustrada ed. Editorial CSIC - CSIC Press.

Martínez-Merlín, I., Guzmán-Mendoza, J., García-Hipólito, M., Sánchez-Resendiz, V.M., Lartundo-Rojas, L., Fragoso, R.J. and Falcony, C., 2016. Transparent and low surface roughness $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ luminescent thin films deposited by USP technique. *Ceramics International*, 42 (2, Part A), pp.2446-2455.

- Medina Velázquez, D.Y., 2013. *Síntesis y caracterización de películas de óxido de Lantano impurificadas con tierras raras para aplicaciones optoelectrónicas*. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
- Medina Velazquez, D.Y., Hernández Soto, L.A., de J. Morales Ramirez, Á, Carmona-Téllez, S., Garfias-Garcia, E., Falcony, C. and García Murillo, A., 2015. White luminescence of bismuth and samarium codoped Y_2O_3 phosphors. *Ceramics International*, 41 (7), pp.8481-8487.
- Morales Ramírez, A., García Hernández, M., Yepez Ávila, J., García Murillo, A., Carrillo Romo, F., de la Rosa, E., Garibay Febles, V. and Reyes Miranda, J., 2013. Eu^{3+} , Bi^{3+} codoped Lu_2O_3 nanopowders: Synthesis and luminescent properties. *Journal of Materials Research*, 28 (10), pp.1365-1371.
- Morales Ramírez, Á, de Jes, Sarabia, D., Fernando, Medina Velázquez, D., Yolotzin, Jaramillo, V., David, García Hernández, M. and Dorantes Rosales, H., Javier, 2014. Synthesis and photoluminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin films prepared from F127-containing solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122 (1428), pp.701-707.
- Mott, N.F. and Gurney, R.W., 1964. *Electronic Processes in Ionic Crystals*, by N.F. Mott and R.W. Gurney. Dover Publications.
- Nagao, D., Saito, H., Ishii, H., Kobayashi, Y. and Konno, M., 2012. Luminescence enhancement of Eu-doped amorphous barium titanate films with crystalline BaTiO_3 nanoparticle incorporation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, pp.94-97.
- Padilla-Rosales, I., Martinez-Martinez, R., Cabañas, G. and Falcony, C., 2015. The effect of Bi^{3+} and Li^{+} co-doping on the luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped aluminum oxide films. *Journal of Luminescence*, 165, pp.185-189.
- Park, W.J., Jung, M.K., Im, S.J. and Yoon, D.H., 2008. Photoluminescence characteristics of energy transfer between Bi^{3+} and Eu^{3+} in LnVO_4 : Eu, Bi (Ln = Y, La, Gd). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314, pp.373-377.
- Park, W.J., Jung, M.K. and Yoon, D.H., 2007. Influence of Eu^{3+} , Bi^{3+} co-doping content on photoluminescence of YVO_4 red phosphors induced by ultraviolet excitation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126 (1), pp.324-327.
- Pauleau, Y., 2012. *Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies*. Springer Netherlands.
- Peláez Rodríguez, A., 2012. *Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio impurificado con disprosio (HfO_2 : Dy^{3+})*.
- Pierre, A.C., 1998. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer US.

- Ramírez, A.d.J.M., Murillo, A.G., Romo, F.d.J.C., Salgado, J.R., Luyer, C.L., Chadeyron, G., Boyer, D. and Palmerin, J.M., 2009. Preparation and studies of Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doped Gd_2O_3 and Y_2O_3 sol-gel scintillating films. *Thin Solid Films*, 517 (24), pp.6753-6758.
- Ring, T.A., 1996. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. Elsevier Science.
- Rivera, V.A.G., Ferri, F.A., Clabel H., J.L., Pereira-da-Silva, M.A., Nunes, L.A.O., Li, M.S. and Marega Jr., E., 2014. High red emission intensity of $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ films grown on $\text{Si}(1\ 0\ 0)/\text{Si}(1\ 1\ 1)$ by electron beam evaporation. *Journal of Luminescence*, 148, pp.186-191.
- Rojas Cervantes, M.L., 2012. *Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método SOL-GEL*. UNED.
- Ryba-Romanowski, W., Lisiecki, R., Jelinková, H. and Šulc, J., 2011. Thulium-doped vanadate crystals: Growth, spectroscopy and laser performance. *Progress in Quantum Electronics*, 35 (5), pp.109-157.
- Sakka, S., 2005. *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers.
- Saltarelli, M., Luz, P., Matos, M., de Faria, E., Ciuffi, K., Calefi, P., Rocha, L. and Nassar, E., 2012. Influence of Catalyses on the Preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors by the Sol-gel Methodology. *Journal of Fluorescence*, 22 (3), pp.899-906.
- Santos, L.A.P., 2004. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (032), pp.51-61.
- Shao, B., Zhao, Q., Guo, N., Jia, Y., Lv, W., Jiao, M., Lu, W. and You, H., 2013. Monodisperse $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ submicrocrystals: controlled synthesis and luminescence properties. *CrystEngComm*, 15 (29), pp.5776-5783.
- Solé, J., Bausa, L. and Jaque, D., 2005. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* ilustrada, reimpressa ed. John Wiley and Sons.
- Sun, J., Xian, J., Xia, Z. and Du, H., 2010. Synthesis, structure and luminescence properties of $\text{Y}(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ phosphors. *Journal of Luminescence*, 130 (10), pp.1818-1824.
- Sun, X., Xiong, J., Zhang, W., Liu, L. and Gu, H., 2015. Investigation of blue luminescence in Mg doped AlN films. *Journal of Alloys and Compounds*, 621, pp.314-318.
- Takeshita, S., Isobe, T. and Niikura, S., 2008. Low-temperature wet chemical synthesis and photoluminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 128 (9), pp.1515-1522.

- Takeshita, S., Isobe, T., Sawayama, T. and Niikura, S., 2009. Effects of the homogeneous Bi³⁺ doping process on photoluminescence properties of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ nanophosphor. *Journal of Luminescence*, 129 (9), pp.1067-1072.
- Takeshita, S., Isobe, T., Sawayama, T. and Niikura, S., 2011a. Low-temperature wet chemical precipitation of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ nanophosphors via citrate precursors. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57 (4), pp.127-136.
- Takeshita, S., Isobe, T., Sawayama, T. and Niikura, S., 2011b. Low-temperature wet chemical precipitation of YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ nanophosphors via citrate precursors. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57 (4), pp.127-136.
- Tomas, G.M. and Monrós, G., 2003. *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Universitat Jaume I.
- Tu, D., Liang, Y., Liu, R. and Li, D., 2011. Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors. *Journal of Luminescence*, 131 (12), pp.2569-2573.
- Wachtman, J.B. and Haber, R.A., 1993. *Ceramic Films and Coatings*. Noyes Publications.
- Wako, A.H., Dejene, F.B. and Swart, H.C., 2016. Structural and luminescence properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺,Nd³⁺ phosphor thin films grown by pulsed laser deposition. *Physica B: Condensed Matter*, 480, pp.116-124.
- Wang, D., Tie, S. and Wan, X., 2015. White light emitting from YVO₄/Y₂O₃:Eu³⁺,Bi³⁺ composite phosphors for UV light-emitting diodes. *Ceramics International*, 41 (6), pp.7766-7772.
- Wang, L.S., Zhou, Y.H., Quan, Z.W. and Lin, J., 2005. Formation mechanisms and morphology dependent luminescence properties of Y₂O₃:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis process. *Materials Letters*, 59 (10), pp.1130-1133.
- Wei, S., Peng, J., Wang, M., Fang, X., Fan, Y., Li, X. and Lu, J., *The (Zn_{0.95}Mn_{0.05}S)₂-L (L = hexylamine and octylamine) inorganic/organic hybrid luminescence films by a spin-coating method* : - Chem. Commun.The Royal Society of Chemistry. (- 38) pp.- 4615.
- Wright, J.D. and Sommerdijk, N.A.J.M., 2000. *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. Taylor & Francis.
- Xia, Z., Chen, D., Yang, M. and Ying, T., 2010a. Synthesis and luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺,Bi³⁺ phosphor with enhanced photoluminescence by Bi³⁺ doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (3), pp.175-180.

Xie, W., Zou, C., Xie, M. and Bao, D., 2016. Luminescence and dielectric properties of c-axis oriented $(\text{Bi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10})(\text{V}_{1-z}\text{Moz})\text{O}_{5.5}$ ferroelectric thin films. *Solid State Sciences*, 55, pp.164-168.

Xu, Z., Li, C., Hou, Z., Peng, C. and Lin, J., 2011. *Morphological control and luminescence properties of lanthanide orthovanadate LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La to Lu}$) nano-/microcrystals via hydrothermal process*: - CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry. (- 2) pp.- 474.

Yan, B. and Su, X., 2007. $\text{LuVO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm, Eu, Dy, Er}$) phosphors by in-situ chemical precipitation construction of hybrid precursors. *Optical Materials*, 29 (5), pp.547-551.

Yang, L., Li, G., Zhao, M., Yang, E. and Li, L., 2013. Lattice defect quenching effects on luminescence properties of Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (10), pp.1-12.

Yousif, A., Jafer, R.M., Som, S., Duvenhage, M.M., Coetsee, E. and Swart, H.C., 2016. The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ thin films fabricated by spin coating. *Applied Surface Science*, 365, pp.93-98.

Zhang, H., Lü, M., Xiu, Z., Zhou, G., Wang, S., Zhou, Y. and Wang, S., 2006. Influence of processing conditions on the luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 130 (1-3), pp.151-157.

Zhang, X., Zhou, Z., Ye, F., Liu, X. and Li, Q., 2015. Fabrication and study of properties of the $\text{PLA}/\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long-persistent luminescence composite thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, pp.130-135.

Zhang, Y., He, H., Zhu, W. and Zheng, A., 2011. *$\text{LuVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Dy, Er and Tm}$) with high uniform size and morphology: Controlled synthesis, growth mechanism and optical properties*: - CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry. (- 21) pp.- 6471.

Zhou, X. and Wang, X., 2013. Effect of surfactants on morphology and luminescent properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Bi}, \text{Eu}^{3+}$ red phosphors. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124 (11), pp.1038-1040.